

**АЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»**

**Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла**

«На правах рукопису»

УДК 544.558.77

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 20__р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою
«Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»
зі спеціальності 104 – «Фізика та астрономія»**

на тему: **«Плазмова обробка оксиду графену»**

Виконала: студентка VI курсу, групи ОФ-81мн
(шифр групи)

Котік Оксана Олегівна

(прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник проф., д.ф.-м.н., Назаров Олексій Миколайович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Рецензент ст.н.співр., к.ф.-м.н., Гоменюк Юрій Вікторович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.
Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТКИ ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-81мн

Котік Оксана Олегівна

На тему: «Плазмова обробка оксиду графену»

Науковий керівник: професор, доктор фізико-математичних наук, Назаров
Олексій Миколайович.

Актуальність: оксид графену – це одношаровий графієн, у якому вуглецеві зв'язки на поверхні більшою мірою зв'язані з киснем. Такий матеріал просто отримати у водневому розчині і осадити на будь-яку підкладку. Відновлений оксид графену є двовимірним матеріалом, який перспективний для виготовлення на його основі різних типів сенсорів – від сенсорів інфрачервоного випромінювання до хімічних газових сенсорів. Тому отримання відновленого оксиду графена з високою електричною провідністю за низьких температур відпалу дозволяє мати базовий дешевий двовимірний матеріал для різних типів сенсорів на гнучких підкладках, що необхідно для медичної галузі, робототехніки і гнучкої мікро- та фотоелектроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: тема роботи відповідає пріоритетному науковому напрямку кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави».

Об'єкт дослідження: дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок оксиду графену після різних низькотемпературних методів відпалу.

Предмет дослідження: оксид графену, відновлений за низької температури в ВЧ плазмовому розряді.

Мета роботи: дослідження впливу плазмової обробки на фізикохімічні і електрофізичні властивості оксиду графену, порівняння їх з низькотемпературним термічним відновлення. Отримання базового матеріалу для газових та температурних сенсорів.

Методи дослідження: інфрачервона спектроскопія, XPS спектроскопія, вольт-амперні характеристики, температурна і частотна залежності електричної провідності.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: звіт складається з переліку умовних позначень, символів, скорочень і термінів, вступу, основної частини (три розділи), висновків, переліку джерел посилання (72); містить 30 рисунків та 10 таблиць. Повний обсяг звіту – 88 сторінок.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: метою індивідуального завдання є дослідження хімічних зв'язків та електрофізичних властивостей у плівках оксиду графену відновленого у ВЧ плазмовому розряді в атмосфері водню: провідність на змінному струмі, температурні залежності оксиду графену, визначення механізму провідності, температурного коефіцієнту питомого опору. Було показано, що низькотемпературна плазмова обробка оксиду графена в суміші азота і водню терміном 5 секунд призводить до значного зменшення електричного опору двовимірної плівки (до 8 порядків величини) значно більшого (до 2 порядків) ніж термічний відпал при 350°C в вакуумі терміном 15 хвилин, що свідчить про вплив на плівку нетермічних факторів, які мають місце під час ВЧ плазмової обробки. Було встановлено, що механізм провідності плівки може бути описаний механізмом Мотта (стрибковою провідністю по пасткам, локалізованим біля рівня Фермі) на двох ділянках частотної і температурної

залежностях провідності з різними параметрами, що свідчать про неоднорідність отриманої плівки. Плівки відновленого оксиду графена демонструють значний температурний коефіцієнт опору, значно кращий ніж золото і срібло, що дозволяє його пропанувати в якості сенсора температури в діапазоні від -50 до +100С.

Новизна: вперше показано, що плівки оксиду графена можуть бути значно відновлені за допомогою низькотемпературного прямого впливу ВЧ плазмового розряду в атмосфері азотно-водневої суміші. Значний температурний коефіцієнт опору свідчить, що плівки відновленого графену можуть бути використані, як температурний сенсор на гнучкій пластиковій підкладці.

Висновок: дослідження хімічних зв'язків у плівках оксиду графену методом ІЧ спектроскопії показують ефективне введення водневих і азотних зв'язків в графенову структуру під час обробки ВЧ плазмовим розрядом у формінг газі. Відпал при плазмовій обробці проводився при нижчих значеннях температури і тривалості, ніж термічний відпал однак провідність зразків після плазмової обробки є вищою на порядок, що свідчить про значний вплив на параметри матеріалу нетермічних факторів, що мають місце при плазмовій обробці матеріалу. Температурний коефіцієнт опору плазмово-відновленого оксиду графена значно вище, ніж у плівок золота, срібла та вуглецевих нанотрубок. Представлені результати свідчать, що відновлений за низьких температур оксид графену є дуже перспективним матеріалом для створення сенсорів температури на гнучких підкладках.

Перелік ключових слів (не більше 20): оксид графену, відновлений оксид графену, плазмова обробка, інфрачервона спектроскопія, XPS спектроскопія, механізм електричної провідності, електрична провідність, температурний коефіцієнт опору.

Підпис керівника _____

SUMMARY

TO THE REPORT TO MASTER'S DISSERTATION

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-81mn

Oksana Kotik

On the topic: « Plasma modification of graphene oxide »

Scientific supervisor: doctor of Technical Science, professor Alexei Nazarov.

Topicality: oxide graphene - a single layer of graphite where carbon bonds on the surface are more connected with oxygen. This material just get in the hydrogen solution and precipitate any substrate. Reduced graphene oxide is a two dimensional material that is promising for the manufacture of various types of sensors - from infrared sensors to chemical gas sensors. Therefore, obtaining reduced graphene oxide with high electrical conductivity at low annealing temperatures allows to have a basic cheap two-dimensional material for different types of sensors on flexible substrates, which is necessary for the medical industry, robotics and flexible micro- and photoelectronics.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra: object of research: The theme of the work corresponds to the priority scientific direction of the Department of General Physics and Solid State Physics - "Fundamental research of the most important issues of scientific, technical, socio-economic, human potential to ensure Ukraine's competitiveness in the world and sustainable development of society and state."

The goal of the work: research the effect of plasma treatment on the physicochemical and electrophysical properties of graphene oxide, comparing them with low-temperature thermal reduction. Obtaining basic material for gas and temperature sensors.

Object of research: research optical and electrophysical properties of graphene oxide films after various low-temperature annealing methods.

Subject of research: graphene oxide reduced at low temperatures in the RF plasma discharge.

Research methods: infrared spectroscopy, XPS spectroscopy, volt-ampere characteristics, temperature and frequency dependence of electrical conductivity.

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones: the report consists of a list of symbols, symbols, abbreviations and terms, introduction, main part (three sections), conclusions, list of reference sources (72); contains 29 figures and tables. Full report – 85 pages.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: the purpose of the individual task is to study the chemical bonds and electrophysical properties in films of graphene oxide reduced in RF plasma discharge in a hydrogen atmosphere: conductivity on alternating current, temperature dependences of graphene oxide, determination of the conductivity mechanism, temperature resistivity. It was shown that low-temperature plasma treatment of graphene oxide in a mixture of nitrogen and hydrogen for 5 seconds leads to a significant reduction in electrical resistance of the two-dimensional film (up to 8 orders of magnitude) much greater (up to 2 orders of magnitude) than thermal annealing at 350 ° C in vacuum for 15 minutes. indicates the effect on the film of non-thermal factors that occur during RF plasma treatment. It was found that the mechanism of film conductivity can be described by the Mott mechanism (hopping conductivity on traps located near the Fermi level) in two sections of frequency and temperature dependences of conductivity with different parameters indicating the heterogeneity of the obtained film. The reduced graphene oxide films show a significant temperature coefficient of resistance, much better than gold and silver, which allows it to be propagated as a temperature sensor in the range from - 50 to + 100C.

Novelty: for the first time it was shown that graphene oxide films can be significantly reduced by low-temperature direct exposure to RF plasma discharge in an atmosphere of nitrogen-hydrogen mixture. The significant temperature coefficient of resistance indicates that the films of reduced graphene can be used as a temperature sensor on a flexible plastic substrate.

Conclusion: research of chemical bonds in graphene oxide films by IR spectroscopy show the effective introduction of hydrogen and nitrogen bonds into the graphene structure during the treatment of RF plasma discharge in the forming gas. Annealing in plasma modification was performed at lower values of temperature and duration than thermal annealing, but the conductivity of the samples after plasma treatment is higher by an order of magnitude, indicating a significant effect on material parameters of non-thermal factors occurring in plasma modification of material. The temperature coefficient of resistance of plasma-reduced graphene oxide is much higher than that of gold, silver and carbon nanotube films. The presented results show that graphene oxide reduced at low temperatures is a very promising material for creating temperature sensors on flexible substrates.

Signature of the head _____

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 104 «Фізика та астрономія»

Освітньо-наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис) (ім'я, прізвище)

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію

студенту _____ Котік Оксана Олегівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: «Плазмова обробка оксиду графену»
 науковий керівник дисертації Назаров Олексій Миколайович проф., д.ф-м.н.,
 затверджені наказом по університету від _____
2. Строк подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження: дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок оксиду графену, при різних методах обробки.
4. Предмет дослідження: низькотемпературне відновлення та плазмова обробка плівок оксиду графену, порівняння оптичних та фізичних властивостей.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:
 - виготовити зразки;

- дослідити хімічні зв'язки у плівках оксиду графену;
- дослідити залежність провідності на змінному струму;
- дослідити залежність провідності від температури;
- визначити температурний коефіцієнт опору;
- визначити механізм провідності.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

«Синтез оксиду графену», «Структурні моделі ОГ з регулярними ґратками», «Модель Лерфа – Клиновського оксид графену з опущенням незначних груп (карбоксил, карбоніл, ефір тощо) на периферії вуглецевої площини графітних пластин оксиду графену», «(а) зображення AFM ОГ аркушів. (b) СЕМ - ВРЗ зображення плівки ОГ, де моно-, дво- та тришарові маркуються як а, b та с.», «Псевдо-3D зображення 600 нм AFM-сканування», «Поверхневий опір плівок ОГ, виміряний чотирьохзондовим методом– (а), визначення енергії активації за Арреніусом – (б)», «Хімічне відновлення реагентами HI та $NaBH_4$ », «Зміна кольору розчину наночастинок TiO_2 з 0,5 мг/мл GO», «Схематичний вигляд плазмової системи, що використовується для азотування оксиду графену», «Коливання молекули та моди розтягування та CO_2 – (а). Спектр ІЧСПФ оксиду графену, що поділений на три області – (б)», «Структура фрагментів неокисненого графена.», «Графічне представлення ІЧ-спектрів різних фрагментів графена», «Принцип роботи РФЕС», «РФЕС спектр для оксиду графену», «Обладнання LCRmeter “Agilent” 4284A», «Спектри спектроскопії ІЧПФ в діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$. (а) плазмовий відпал зразків №1-3, (b) зразок №2, (c) зразок №5 (d) зразок №8», «Спектри РФС основного рівня», «ВАХ п'яти зразків», «Залежність провідності від температури для №1-4 зразків», «Температурна залежність провідності в координатах Мотта».

7. Орієнтовний перелік публікацій: стаття на тему «Актуальні дослідження оксиду графену» у V міжнародній науково-практичній конференції "Концептуальні шляхи розвитку науки " 14-15 травня 2020 року.

8. Консультанти розділів дисертації

		Підпис, дата
--	--	--------------

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці.	02.09.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	03.09.2019	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	04.09.2019-20.11.2019	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	21.11.2019-24.02.2020	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	25.02.2020-1.03.2020	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	02.03.2020-30.03.2020	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	01.04.2020-26.04.2020	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	27.04.2020-03.05.2020	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	04.05.2020	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	05.05.2020	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	06.05.2020	Виконано
12	Подання МД на рецензію	07.05.2020	Виконано
13	Відсилання анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	08.05.2020	Виконано
14	Виправлення матеріалу МД згідно зауваження наукового керівника	09.05.2020-10.05.2020	Виконано
15	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	11.05.2020	Виконано
16	Виправлення матеріалу МД згідно зауваження комісії по нормо-контролю	12.05.2020	Виконано
17	Попередній захист МД	13.05.2020	Виконано
18	Виправлення матеріалу МД згідно з	14.05.2020-18.05.2020	Виконано

	зауваженнями комісії на попередньому захисті		
19	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі загальної фізики та ФТТ	19.05.2020-21.05.2020	Виконано
20	Остаточний захист МД	22.05.2020	Виконано
21	Відсилання матеріалів МД у бібліотеку КПІ ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	22.05.2020	Виконано

Студент

(підпис)Оксана КОТІК

(ім'я, прізвище)

Науковий керівник роботи

(підпис)Олексій НАЗАРОВ

(ім'я, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність: оксид графену – це одношаровий графіт, у якому вуглецеві зв'язки на поверхні більшою мірою зв'язані з киснем. Такий матеріал просто отримати у водневому розчині на будь-яку підкладку. Відновлений оксид графену за низьких температур або плазмової обробки дозволяє отримати матеріал для різних типів сенсорів на гнучких підкладках.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: тема роботи відповідає пріоритетному науковому напрямку кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави».

Об'єкт дослідження: дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок оксиду графену, при різних методах обробки.

Предмет дослідження: низькотемпературне відновлення та плазмова обробка плівок оксиду графену, порівняння оптичних та фізичних властивостей.

Мета роботи: дослідження плазмової обробки оксиду графену, порівняння її з низькотемпературним відновлення. Отримання матеріалу для газових та температурних сенсорів.

Методи дослідження: інфрачервона спектроскопія, XPS спектроскопія, механізм електричної провідності.

Задачі дослідження:

- дослідити хімічні зв'язки у плівках оксиду графену;
- дослідити залежність провідності на змінному струму;
- дослідити залежність провідності від температури;
- визначити температурний коефіцієнт опору;

- визначити механізм провідності.

Наукова новизна одержаних результатів: вперше показано, що безпосередня обробка в плазмі суміші водню та азоту з додатнім нагріванням призводить до значного збільшення провідності оксиду графену(на дев'ять порядків значення порівняно з вихідними зразками) , яке пов'язано із зменшенням концентрації оксидних зв'язків на графеновій сітці; плазмова обробка має оптимальний режим і провідність зменшується із збільшенням потужності і часу обробки, може бути пов'язане із збільшенням точкових дефектів в графеновій сітці.

Апробація результатів дисертації: стаття на тему «Актуальні дослідження оксиду графену» у V міжнародній науково-практичній конференції "Концептуальні шляхи розвитку науки " 14-15 травня 2020 року.

Публікацій: стаття на тему «Актуальні дослідження оксиду графену» у V міжнародній науково-практичній конференції "Концептуальні шляхи розвитку науки " 14-15 травня 2020 року.

Перелік ключових слів (не більше 20): оксид графену, відновлений оксид графену, інфрачервона спектроскопія, XPS спектроскопія, механізм електричної провідності, електрична провідність, температурний коефіцієнт опору

В роботі наведено: використаної літератури -72, сторінок - 88, рисунків - 30, таблиць – 10.

Перелік ключових слів (не більше 20): оксид графену, відновлений оксид графену, інфрачервона спектроскопія, XPS спектроскопія, механізм електричної провідності , електрична провідність, температурний коефіцієнт опору.

ABSTRACT

Actuality of theme: Graphene oxide is a single layer of graphite in which the carbon bonds on the surface are more bound to oxygen. This material is easily obtained in a solution of hydrogen on any substrate. Reduced graphene oxide at low temperatures or plasma modification allows to obtain material for different types of sensors on flexible substrates.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra:
Object of research: The theme of the work corresponds to the priority scientific direction of the Department of General Physics and Solid State Physics - "Fundamental research of the most important issues of scientific, technical, socio-economic, human potential to ensure Ukraine's competitiveness in the world and sustainable development of society and state."

Object of research: research optical and electrophysical properties of graphene oxide films with different processing methods.

Subject of research: low-temperature reduction and plasma modification of graphene oxide films, comparison of optical and physical properties.

Purpose of work: research plasma modification of graphene oxide, comparing it with low-temperature reduction. Obtaining material for gas and temperature sensors.

Research methods: infrared spectroscopy, XPS spectroscopy, electrical conductivity mechanism.

Task of research:

- investigate chemical bonds in graphene oxide films;
- investigate the dependence of conductivity on alternating current;
- investigate the dependence of conductivity on temperature;
- determine the temperature coefficient of resistance;

- determine the conduction mechanism.

Research novelty of the results: it was shown for the first time that direct treatment in a plasma of a mixture of hydrogen and nitrogen with positive heating leads to a significant increase in the conductivity of graphene oxide (by nine orders of magnitude compared to the original samples), which is associated with a decrease in the concentration of oxide bonds; plasma treatment has an optimal mode and the conductivity decreases with increasing power and processing time, may be associated with an increase in point defects in the graphene grid.

The practical significance of the results: manufacture of various sensors.

Approbation of results of the dissertation: article on the topic "Current studies of graphene oxide" in the V International Scientific and Practical Conference "Conceptual Ways of Science Development" on May 14-15, 2020.

Publications: article on the topic "Current studies of graphene oxide" in the V International Scientific and Practical Conference "Conceptual Ways of Science Development" on May 14-15, 2020.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, infrared spectroscopy, XPS spectroscopy, electrical conductivity mechanism, electrical conductivity, temperature coefficient of resistance.

The article contains: used literature - 72, pages - 88, pictures – 30, tables – 10.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ , СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ І ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ	21
1.1 Методи отримання оксиду графену і його властивості	21
1.2 Методи відновлення оксиду графену	25
1.2.1 Термічні методи	25
1.2.1.1 Високотемпературне відновлення	26
1.2.1.2 Низькотемпературне відновлення	29
1.2.2 Хімічні методи	31
1.2.2.1 Відновлення хімічними реагентами	31
1.2.2.2 Фотокаталітичне відновлення	33
1.2.2.3 Електрохімічне відновлення.....	34
1.2.3 Плазмова обробка.....	35
1.2.3.1 Плазма кисню.....	36
1.2.3.2 Азотна та аміачна плазма.....	37
1.2.3.3 Високочастотна воднева плазма	40
ВИСНОВОК ДО І – го РОЗДІЛУ	43
РОЗДІЛ II МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ	44
2.1 Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є	44
2.2 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії	48
2.3 Механізми електричної провідності.....	50
2.3.1 Стрибки на ближні центри	51
2.3.2 Закон Мотта в тривимірній системі	56
2.3.3 Закон Мотта в двовимірній системі	60
ВИСНОВОК ДО II-го РОЗДІЛУ	62
РОЗДІЛ III ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	63
3.1 Зразки, що досліджувались і методи обробки	63
3.2 Дослідження хімічних зв'язків в оксиді графену	66

3.3 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	69
3.4 Вольт-амперні характеристики.....	71
3.5 Залежність провідності від температури	73
3.7 Механізм провідності	75
3.6 Залежність провідності від частоти.	78
3.8 Температурний коефіцієнт опору	80
ВИСНОВОК ДО III-го РОЗДІЛУ	82
ВИСНОВКИ.....	84
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	86

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ , СИМВОЛІВ,СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ОГ – оксид графену

ВОГ – відновлений оксид графену

ХОЗГФ– хімічне осадження з газової фази

ІЧСПФ – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

РФЕС - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

ВАХ- вольт-амперна характеристика

ТКО-температурний коефіцієнт опору

ВСТУП

Графен - двомірний (2D) кристал, стійкий в умовах навколишнього середовища; він має надзвичайну електронну структуру, яка надає йому особливі електронні властивості [1]. Як новий двовимірний матеріал графен вперше був отриманий на різних підкладках і почав активно досліджуватись з 2004 року групою під керівництвом Гейма [2]. Було показано, що використання графену дуже привабливе[3], бо має багато цікавих властивостей: механічні [4] , теплові [5] та електричні [6], що підтверджують перевагу графену над традиційними матеріалами [7].

Оксид графіту , вперше відкрили понад 150 років тому. Оксид графіту має схожу шарувату структуру з графітом, але площа атомів вуглецю в оксиді графіту має велику кількість кисневмісних груп, які не тільки розширюють міжшарову відстань, але й роблять атомно-густі шари гідрофільними. В результаті ці окислені шари можуть бути відшаровується у воді при помірному ультразвуку. Якщо розшаровані листи містять лише один або кілька шарів атомів вуглецю , то ці шари називають Оксидом Графена (ОГ).

Найпривабливіша властивість ОГ - це те, що він може бути (частково) відновлюватись до графеноподібних листів шляхом видалення кисневмісних груп. Відновлений оксид графену розглядають, як один із видів хімічно отриманого графену. Відновлений оксид графену також має інші назви такі, як функціоналізований графен, хімічно модифікований графен, хімічно конвертований графен або відновлений графен.

Було докладено велика кількість зусиль для отримання якісних графенових шарів з оксиду графена, але залишкові функціональні групи та дефекти, що мають місце на поверхні графена, різко змінюють структуру вуглецевої площини, тому не доцільно навіть сьогодні називати відновлений оксид графену просто графеном, оскільки властивості істотно відрізняються.

В даний час, крім відновлення оксиду графену, графен може бути отриманий мікромеханічним відлущуванням високо упорядкованого піролітичного графіту, епітаксialним ростом [8] та хімічним осадженням пари (CVD) [9,10,11]. Ці три методи можуть дозволити отримати графен з відносно ідеальною структурою та відмінними властивостями. У порівнянні з графеном, ГО має дві важливі особливості:

1. може бути отриманий з використанням недорогого графіту в якості сировини економічно-ефективними хімічними методами з високим виходом;
2. є сильно гідрофільним і може утворювати стійкі водні колоїди для полегшення складання макроскопічних структур простими та дешевими процесами розчинення, які мають важливе значення для його широкомасштабного використання.

Як результат, ОГ та ВОГ залишаються актуальними матеріалами, особливо що стосується масових застосувань. Тому відновлення ОГ є, безумовно, ключовою темою, а різні процеси відновлення призводять до різних властивостей, які, в свою чергу, впливають на остаточну ефективність матеріалів або пристроїв, що складаються з ВОГ. Важливою причиною, що дає поштовх досліджувати оксид графену та методи його відновлення є дешеве виробництво графеноподібних матеріалів, які застосовуються в нанoeлектроніці і сенсорній техніці.

РОЗДІЛ І ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ

1.1 Методи отримання оксиду графену і його властивості

Синтез оксиду графену складається з двох етапів (рис.1.1):

1. окиснення графітового порошку, що утворює оксид графіту, який добре диспергує в воді або в будь-якому полярному розчиннику, тому що має епоксидні та гідроксильні групи довкола оксиду графіту та карбоксильних груп, що знаходять по краях цих площин;
2. частинки оксиду графіту розшаровуються, в різних розчинниках. За допомогою ультразвукової обробки утворюються колоїдні суспензії одно-, дво- або декількашарових листів ОГ.

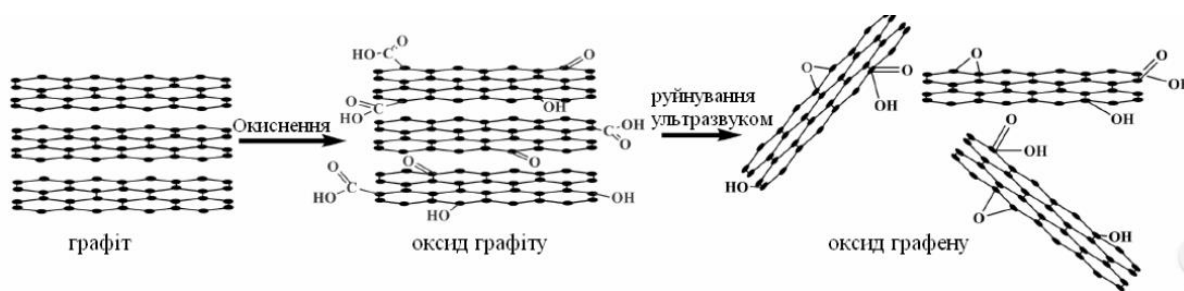


Рисунок 1.1 - Синтез оксиду графену. [12]

В даний час оксид графену синтезують за методом, запропонованим Хаммерсом і Оффеманом [12] в 1958 році, де окиснення графіту здійснюється шляхом обробки графіту з безводною сумішшю концентрованої сірчаної кислоти, нітрату натрію і перманганат калію. За останній час були запропоновані деякі зміни у проведенні хімічних процесів для отримання оксиду графена, але основна стратегія залишається незмінною. В результаті ці методи зазвичай називають модифікованими методами Хаммерса. Хоча метод отримання оксиду графена був розроблений понад століття тому, проте його точна хімічна структура до сьогодні часу ще не зрозуміла.

Існує велика кількість моделей структури оксиду графену (рис. 1.2). Це зумовлено тим, що вони мають непросту структуру, а також недостатнім розвитком аналітичних методів для характеристики таких матеріалів.

- Структура Хоффмана складається з епоксидних груп, розподілених по площині і приписує оксиду формулу C_2O .
- Ресс запропонував інший варіант з використанням гідроксильних груп. Базова площина перетворилася з sp^2 - в sp^3 -гібридізована система.
- Модель Шольца-Боема не містить епоксидних груп.
- Структура Накадзіма – Мацуо являється аналогом полімера дикарбон монофторита.
- Новітня модель Лерфа - Клиновського більш зосереджена на нестехіометричній і аморфній альтернативі. [13]

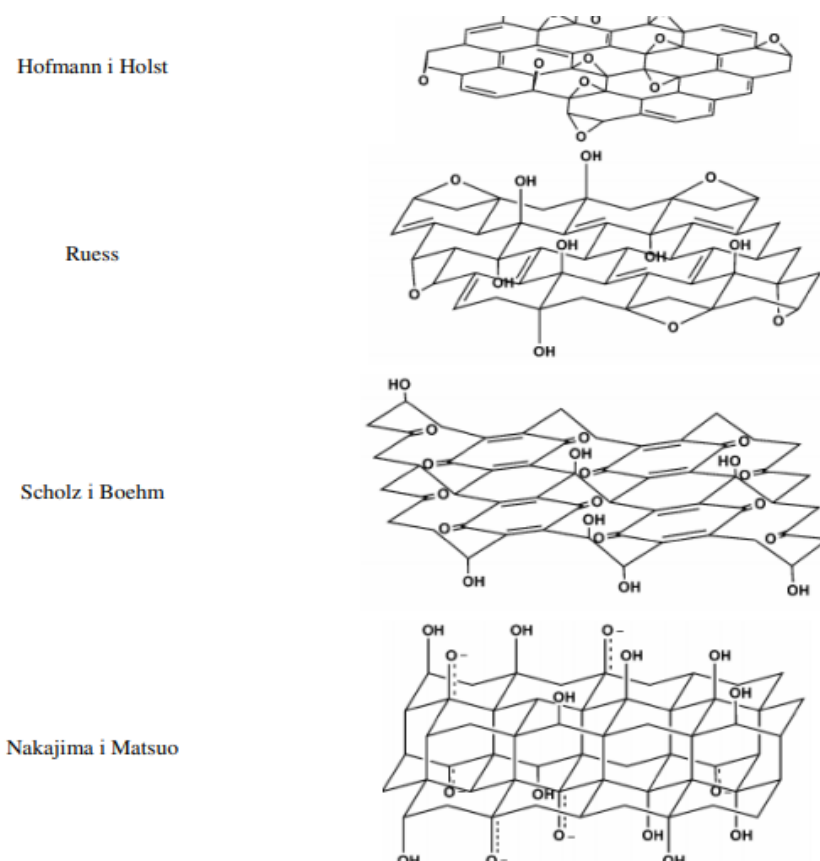


Рисунок 1.2 - Структурні моделі ОГ з регулярними ґратками. [13]

Кілька попередніх досліджень запропонували структурні моделі оксиду графену з регулярною решіткою, що складаються з дискретних повторюваних

блоків [14], а широко прийнята модель, що була запропонована Лерфом і Клиновським [15,16], є нестехіометричною моделлю (показана на рис.1.3.), де вуглецева площина складається з функціональних груп гідроксилу та епоксиду. Карбонільні групи також присутні, швидше за все, як карбонові кислоти по краю шару, але також як дефекти органічного карбонілу всередині шару.

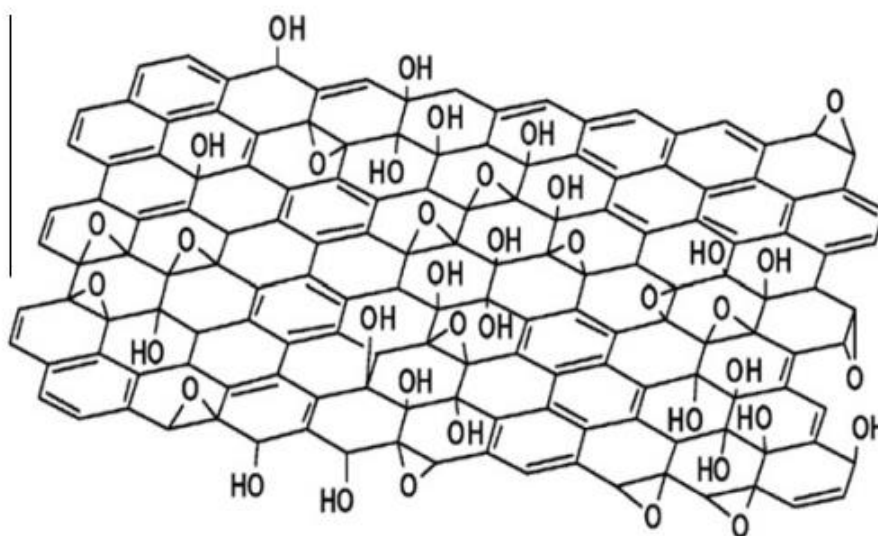


Рисунок 1.3 - Модель Лерфа – Клиновського оксид графену з опущенням незначних груп (карбоксил, карбоніл, ефір тощо) на периферії вуглецевої площини графітних пластин оксиду графену [39,40].

Нещодавні дослідження оксиду графену методом спектроскопії ядерно-магнітного резонансу [17,18] внесли незначні зміни до запропонованої структури, включаючи наявність 5 та 6-членних лактолів (гідроксильних груп) на периферії графітних пластин, а також наявність ефірів та третинних спиртів на поверхні, хоча епоксидні та спиртові групи в площині все ще домінують.

Ідеальний шар графену складається лише з тригонально пов'язаних атомів вуглецю sp^2 і ідеально рівних [19], крім мікроскопічних пульсацій [20]. Сильно леговані аркуші оксиду графену складаються частково з тетраедрально пов'язаних sp^3 атомів вуглецю, які зміщені трохи вище графенової площини або під нею. Через деформацію структури та наявність ковалентно пов'язаних

функціональних груп шарів оксиду графену є атомно шорсткими [21]. Мхоян та ін. [22] досліджували розподіл кисню на моношарі оксиду графену, використовуючи зображення з кільцевого темного поля високої роздільної здатності (ВРЗ) у скануючому електронному мікроскопі (СЕМ), як показано на рис.1.4.

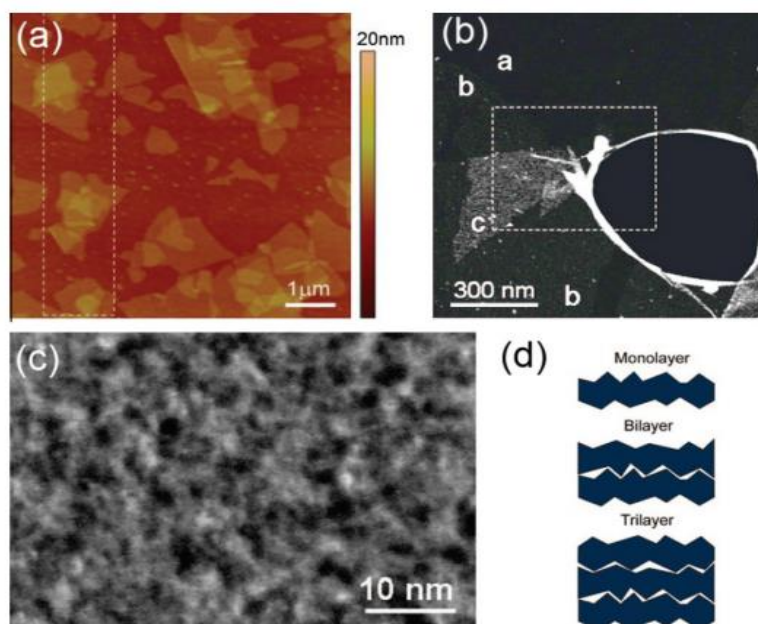


Рисунок 1.4 - (а) зображення AFM ОГ аркушів. (b) СЕМ - ВРЗ зображення плівки ОГ, де моно-, дво- та тришарові маркуються як а, b та с. Круглий отвір посередині - отвір через єдину плівку. (c) зображення ВРЗ з високим збільшенням одношарової плівки ОГ. (d) Просте зображення одношарових та можлива упаковка дво- та тришарових [22].

Кілька груп вивчали поверхню ОГ за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) [23] та спостерігали високодефективні ділянки, ймовірно, через наявність кисню та інші ділянки, які майже не пошкоджені. Спостерігали, що графеноподібна решітка оксида графена збережена, хоча і з порушенням, тобто атоми вуглецю були приєднані до функціональних груп і трохи зміщені, проте загальний розмір одиничної комірки в оксиді графену залишався подібним до графена [24]. В результаті ОГ може бути описаний як випадковий розподіл окиснених ділянок із вмістом кисневих функціональних

груп у поєднанні з неокисненими ділянками, де більшість атомів вуглецю зберігають sp^2 -гібридизацію.

Оксид графена є електрично непровідним матеріалом через наявність великої кількості sp^3 - дефектів. Видалення функціональних груп оксиду графену приводить до відновлення провідної π -системи і збільшення провідності матеріалу. Існує велика кількість способів відновлення оксиду графену і в залежності від способу відновлення функціональний склад відновленого оксиду графену може змінюватися, що дозволяє варіювати його оптичні та електрофізичними властивості. Відновлення ОГ можна досягти, використовуючи різні підходи: хімічне відновлення (гідразин, боргідрід натрію, гідрид натрію, органічні відновники), відпал в атмосфері або в присутності водню, лазерне відновлення та ін. Однак, при відновленні ОГ структура одержуваного матеріалу буде відрізнятися від структури графена через присутність структурних дефектів і/або функціональних груп, які є побічними продуктами реакції відновлення.

1.2 Методи відновлення оксиду графену

Дослідження методів відновлення оксиду графену є важливою науковою задачею, оскільки при цьому можна повністю або частково відновити (в залежності від ступеню відновлення) унікальні властивості власне самого графену. Особливої уваги заслуговує застосування цього процесу для виготовлення сенсорів, оскільки таким чином можна отримувати потрібні властивості, шляхом варіювання ступеня відновлення.

1.2.1 Термічні методи

1.2.1.1 Високотемпературне відновлення

Оксид графену можна відновлювати термічною обробкою цей процес називається термічним відпалом. На початкових етапах графенового дослідження використовували швидке нагрівання ($>2000^{\circ}\text{C}/\text{хв}$) для відшаровування оксиду графіту для досягнення графену. Механізм відшаровування в основному полягає в раптовому розширенні газом CO або CO_2 , які виділяються в проміжках між графеновими листами при швидкому нагріванні оксиду графену. Швидке підвищення температури дає змогу розкласти на гази оксигеновмісні функціональні групи, які створюють великий тиск між складеними шарами. На основі рівняння стану при температурі 300°C генерується тиск 40 МПа, а при 1000°C генерується тиск 130 МПа. [25]

Відшаровані листи можна прямо називати графеном (хімічно виведеним графеном). Процес швидкого нагрівання не тільки відшаровує оксид графіту, але також відновлює функціоналізовані графенові листи шляхом розкладу оксигеновмісних груп при підвищенні температури. Цей подвійний ефект теплового розширення оксида графіту є хорошою стратегією для отримання графену в великих кількостях. Проте ця процедура використовується лише для виготовлення невеликих за розмірів і зморщених графенових листів. [26]. Це відбувається тому, що розклад оксигеновмісних груп також видаляє атоми вуглецю з вуглецевої площини, яка розщеплює графенові листи на маленькі шматочки і призводить до викривлення вуглецевої площини, як показано на рисунку 1.5 .

Помітним ефектом теплового відшарування є структурні пошкодження графенових листів, викликані виділенням вуглекислого газу. Приблизно 30% маси оксиду графіту втрачається під час процесу, залишаючи дефекти решітки по всьому листі. Дефекти впливають на електронні властивості продукту шляхом зменшення довжини балістичного транспортного шляху та введення

центрів розсіювання. В результаті електропровідність графенових листів має типове середнє значення 10-23 нм що набагато нижче, ніж у ідеального графена, що свідчить про низький ступінь відновлення електронної структури вуглецевої площини. [26]

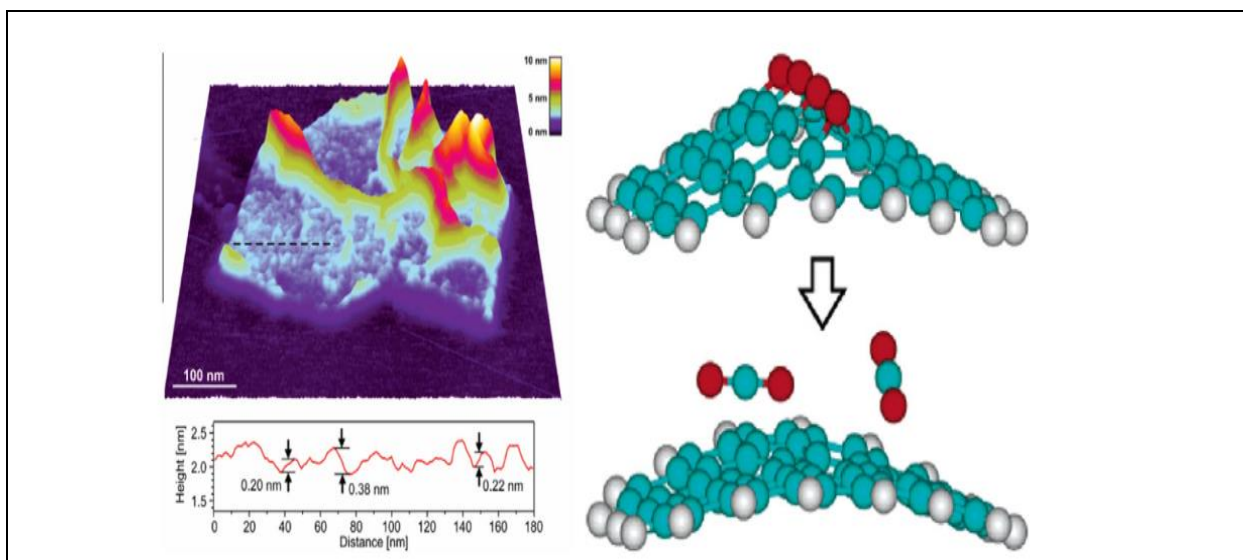


Рисунок 1.5 - Псевдо-3D зображення 600 нм AFM-сканування окремого графенового аркуша, що показує зморшкувату та шорстку структуру поверхні, та атомістичну модель переходу оксиду графіту в графен [26].

Альтернативним способом є відшаровування оксиду графіту в рідкій фазі, що дає можливість відшарування графенових листів з великими бічними розмірами. Відновлення здійснюється після утворення макроскопічних матеріалів, наприклад плівок або порошків шляхом відпалу в інертній або відновній атмосфері [27].

У цій стратегії температура нагрівання значно впливає на ефект відновлення на GO. Встановлено, що при температурі нижче 500 °C відношення C/O було не більше 7, а при досягненні температури до 750 °C відношення C/O було б вище 13. Лі та ін. спостерігали змінну хімічної структури з температурою відпалу і еволюцію XPS, показали, що для досягнення відновлення оксиду графену необхідна висока температура .

Окрім температури відпалу для відновлення ОГ важлива також атмосфера відпалу. Оскільки травлення киснем буде різко зростати при високих температурах, кисневий газ повинен бути виключений під час відпалу. В результаті, відновлення при відпалі зазвичай проводять в вакуумі або в інертній чи відновленій атмосфері. Дослідження відновлення плівки GO шляхом термічного відпалу за високих температур (1000 °C) показали, що якісний вакуум є ключовим фактором для отримання якісного відновлення, в іншому випадку плівки можуть бути швидко втрачені через реакцію з залишковим киснем у системі. Дану умову також слід враховувати при відпалі в інертній атмосфері. Таким чином, для поглинання залишкового кисню у атмосфері часто добавляється відновлюючий газ, такий як H_2 . Крім того, внаслідок високої здатності водню до відновлення відновлення GO в атмосфері H_2 можна реалізувати за відносно низької температури [28].

Відновлення оксиду графену високотемпературним відпалом має високу ефективність, проте також має наступні недоліки:

1. висока температура потребує велику кількість енергії і критичні умови обробки;
2. нагрівання повинно бути достатньо повільним, щоб запобігти розширенню структури, в іншому випадку швидке нагрівання структури може спричинити її вибух;
3. повільне нагрівання робить теплове відновлення ОГ тривалим процесом;
4. метод не може використовуватися для ОГ плівок на підкладках з низькою температурою плавлення, такими як скло та полімери.

1.2.1.2 Низькотемпературне відновлення

Досліджувані зразки плівок ОГ на структурах золотих контактах на SiO_2/Si підкладках були одержанні методом ультразвукового розпилювання (рис.1.6).

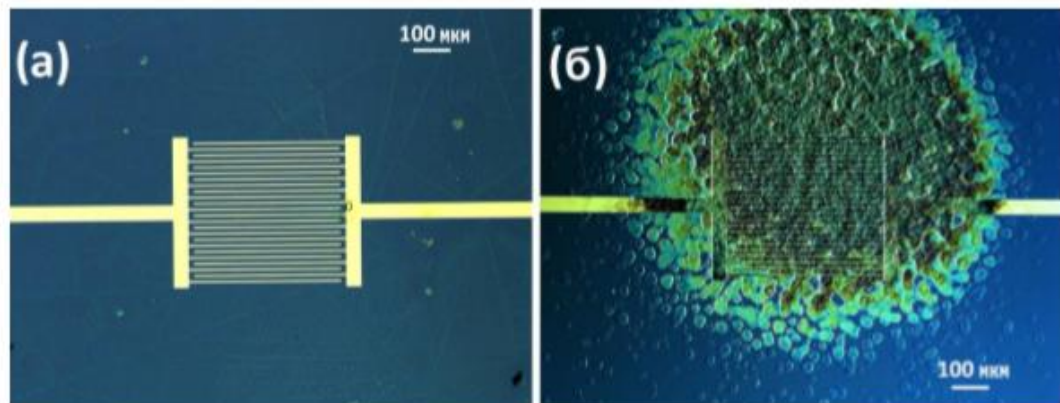


Рисунок 1.6 - Оптичне зображення золотих контактів на підкладці SiO_2/Si до (а) та після (б) напильовання розчину . [29]

Відновлення плівок оксиду графену проводилось при температурах від 100-250 $^{\circ}\text{C}$ тривалість 15 хвилин.

Вольт-амперні характеристики плівок ВОГ, нанесені за допомогою методу спрею [29] на золоті контакти є нелінійні в даному діапазоні температур (рис. 1.7).

Чотиризондовий методом застосовувався для вимірювання провідності плівок оксиду графену. Спостерігається, що після відпалу плівок в діапазоні температур від 100 до 200 $^{\circ}\text{C}$ (тривалість відпалу 15 хвилин) зменшується поверхневий опід з 10^{13} до 10^6 Ом на квадрат (рис.1.8).

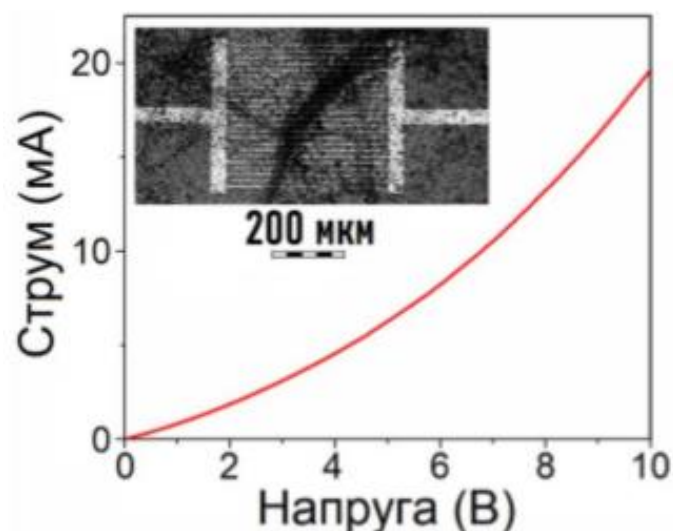


Рисунок 1.7 - ВАХ плівки ВОГ напиленої на золоті контакти. [29]

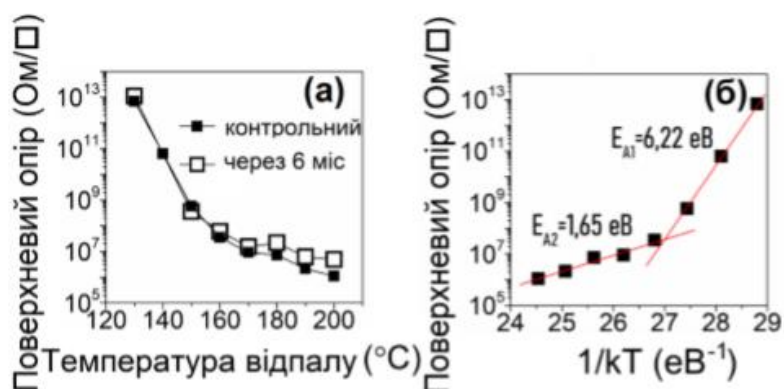


Рисунок 1.8 - Поверхневий опір плівок ОГ, виміряний чотирьохзондовим методом, для різних температур відпалу – (а), визначення енергії активації за Арреніусом – (б). [29]

Вплив відпалу на питомий опір ОГ у діапазоні температур, описується двома процесами, що мають енергії активації $E_{A1} = 6,22$ eV та $E_{A2} = 1,65$ eV (рис. 1.8). Можна припустити, що перша енергія – це складні процеси десорбції молекул H_2O та OH груп з міжшаровим простором плівок оксиду графену, за рахунок цього відбувається сильне зменшення відстані між шарами, електричні зв'язки між флейками з різних шарів оксиду графену стають кращими та питомий опір плівки зменшується. Другий процес зменшує питомий опір через десорбції з поверхні алкоксильних оксигеновмісних груп разом із атомами карбону та формування не окиснених кластерів графену.

Повторне вимірювання питомого опору проводилось через 6 місяців, щоб перевірити стабільність плівки оксиду графену. Питомий опір збільшився не більше ніж у 2 рази (рис 1.8) для температур 180-200 °C. З цього можна зробити висновок про високу стабільність структури плівок оксиду графену, відновлених при низьких температурах в атмосферних умовах. [29]

1.2.2 Хімічні методи

1.2.2.1 Відновлення хімічними реагентами

Відновлення ГО хімічними реагентами засноване на хімічних реакціях, які мають місце на поверхні вуглецю. У такому випадку відновлення може бути здійснено за кімнатній температурі або за допомогою помірного нагрівання. Як результат, вимоги до обладнання та навколишнього середовища не настільки критичні, як вимоги у випадку термічного відпалу, що робить хімічне відновлення більш дешевим і легко доступним способом масового виробництва графену.

Відновлення оксиду графіту гідразином застосовувалося ще до відкриття графену. Вперше використання гідразину для отримання графену з ОГ було запропоновано у роботах Станкевіча та ін. [30]. Відновлення гідразином та його похідними (наприклад гідразину гідратом та диметилгідразином) [31] можна досягти шляхом додавання рідких реагентів до розчину ОГ. В результаті утворюються агреговані нанолісти на основі графену за рахунок підвищення гідрофобності. Після висихання можна отримати електропровідний чорний порошок із співвідношенням С/О близько 10. Найвища провідність плівок ВОГ, одержуваних виключно гідразиним

відновленням, становить 99,6 См/см у поєднанні зі співвідношенням С/О близько 12,5 [32].

Гідриди металів, наприклад гідрид натрію NaH , боргідрид натрію ($NaBH_4$) і гідрид алюмінію літію ($LiAlH_4$) були відомі як сильні відновлюючі реагенти в органічній хімії, але, на жаль, вони мають слабку реактивну здатність з водою, яка є основним розчинником для відлущування та дисперсії ГО. Останнім часом було показано, що $NaBH_4$, більш ефективніший, ніж гідразин в якості відновника ОГ [33]. Оскільки $NaBH_4$ є ефективним для зменшення зв'язки типу $C = O$, але має низьку ефективність відновлення епоксидних груп та карбонових кислот, то алкольні групи залишаються після відновлення. Для подальшого поліпшення ефекту відновлення ГО Гао та ін. [34] запропонували додатковий процес зневоднення з використанням концентрованої сірчаної кислоти (98% H_2SO_4) при 180 °C Співвідношення С / О у ВОГ при двоступеневій обробці становить близько 8,6, а провідність порошку ВОГ становить приблизно 16,6 См/см.

Нещодавно в роботах [35] повідомлялося про інший сильний відновлюючий реагент для ОГ - гідройодова кислота (HI). Два незалежних дослідження представили аналогічні результати з відновлення, коли співвідношення С/О у ВОГ становить близько 15, а провідність плівок близько 300 См/см, що набагато краще, ніж має місце за інших хімічних методах відновлення. Відновлення за допомогою HI може бути реалізована з використанням ОГ у вигляді колоїду, порошку або плівки в газовому середовищі або в розчині, навіть при кімнатній температурі. Плівки ОГ, що були відновлені хімічним реагентом HI , мали хорошу гнучкість і навіть поліпшену міцність на розрив, тоді як плівка ОГ, що відновлювалась парою гідразину, ставала занадто жорсткою, а товщина плівки збільшувалася більш ніж у 10 разів. Плівка ГО, що була відновлена розчином $NaBH_4$, розпалися на частинки (рис. 1.9).

Ці результати показують, що HI не тільки має кращий відновний ефект, ніж гідразин, але також підходить для відновлення тонких плівок ОГ. [36]

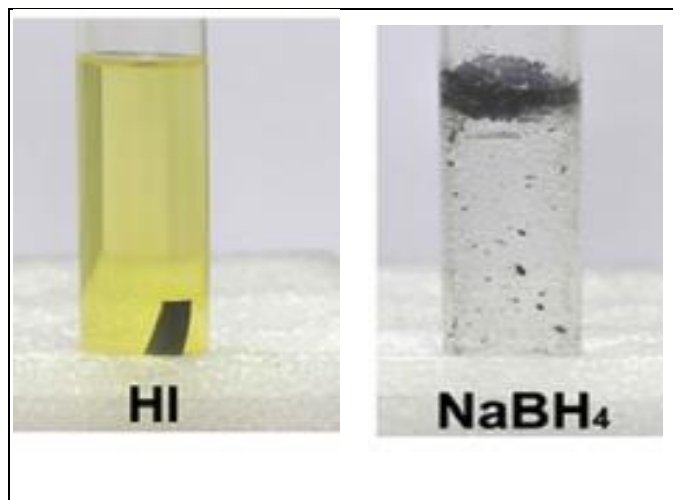


Рисунок 1.9 – Хімічне відновлення реагентами HI та $NaBH_4$. [36]

1.2.2.2 Фотокаталітичне відновлення

Нещодавно, Вільямс та інші, повідомили про відновлення ГО в колоїдному стані за допомогою частинок TiO_2 під впливом ультрафіолетового (УФ) опромінення. Як показано на рис. 1.10, зміна кольору від світло-коричневого до темно-коричневого, потім чорного показує відновлення ОГ [37].

Фотокаталітичні властивості напівпровідних частинок TiO_2 були ретельно досліджені в роботі . Відповідно до формули, представленій на рис. 1.7, при УФ-опроміненні на поверхні частинок TiO_2 відбувається поділ заряду. У присутності етанолу дірки зникають, утворюючи етокси-радикали, тим самим залишаючи електрони накопичуватися в межах частинок TiO_2 . Накопичені електрони взаємодіють з листами ОГ для відновлення

функціональних груп. Даний відновний ефект був виявлений і в інших вуглецевих наноструктурах, таких як фулерени та вуглецеві нанотрубки [38].



Рисунок 1.10 - Зміна кольору розчину наночастинок TiO_2 з 0,5 мг/мл GO до та після УФ-опромінення протягом 2 годин у етанолі. Для порівняння також показана суспензія наночастинок TiO_2 .[38]

1.2.2.3 Електрохімічне відновлення

У цьому випадку відновлення ОГ спирається на електрохімічне видалення кисневих функціональних груп [39]. Електрохімічне відновлення листів або плівок ОГ може здійснюватися у звичайній електрохімічній комірці, використовуючи водний розчин за кімнатній температурі. Відновлення зазвичай не потребує спеціального хімічного розчинну, а викликано обміном електронами між ОГ та електродами. Завдяки цьому можна уникнути використання небезпечних відновлювачів (наприклад, гідразину) та усунути побічні ефекти. Після нанесення тонкої плівки ОГ на підкладку (скло, пластик тощо) інертний електрод розміщують навпроти

плівки в електрохімічній комірці і відбувається відновлення під час заряджання комірки. Шляхом дослідження циклічного сканування напруги в діапазоні від 0 до 1,0 В, що прикладається до модифікованого ОГ електрода відносно насиченого каломельного електроду, в 0,1 М розчині KNO_3 встановлено, що відновлення ОГ починається з 0,6 В і досягає максимуму при 0,87 В. Відновлення може бути досягнуте лише одним скануванням і є електрохімічно незворотним процесом у цьому діапазоні напруги [40].

Чжоу та ін. [39] повідомили про найкращий ефект відновлення за допомогою електрохімічного методу. Елементний аналіз результуючого ВОГ виявив співвідношення С/О 23,9, а провідність плівки ВОГ досягала 85 См/см. Вони виявили, що потенціал, необхідний для реалізації відновлення, контролюється значенням рН буферного розчину. Значення низького рН сприятливе для відновлення ОГ, тому автори припустили, що іони H^+ беруть участь у реакції.

1.2.3 Плазмова обробка

Протягом кількох десятиліть плазмові технології широко застосовуються при виготовленні мікроелектронних структур. Основними напрямками використання плазмової обробки є очищення поверхні матеріалів, травлення, осадження та модифікація поверхневих властивостей матеріалів (зміни гідрофільності поверхні, адгезії та електропровідності плівок та інших властивостей). З розвитком нанотехнологій плазмові методи знайшли застосування у вирощуванні та функціоналізації наноматеріалів, надаючи їм унікальні властивості в поєднанні з економією та екологічною безпекою у виробничому процесі. Таким чином, плазмові технології широко

використовуються, як для синтезу наноматеріалів методом плазмохімічного осадження з газової фази, так і для модифікації властивостей поверхні. Низькотемпературна високочастотна (ВЧ) плазма, що містить хімічно активні частинки, надає унікальні можливості для цього. Плазмова обробка є ефективним, екологічно чистий і дешевий метод функціоналізації та відновлення оксиду графену. Плазмова обробка ОГ становить інтерес для створення різних пристроїв, таких як газові датчики [41], фоточутливі пристрої [42], біологічні датчики [43], гнучкі електроди [44] та ін. Для функціоналізації оксиду графену найчастіше застосовують обробку плазмами азоту, аміаку, кисню, метану, водню та фтору.

Обробка в кожній з цих плазм має особливості, пов'язані з хімічною активністю іонів, активованих дією ультрафіолетового випромінювання, м'якого рентгенівського випромінювання та електронами. У той же час слід зазначити, що більшість робіт, присвячених впливу плазми на вуглецеві наноматеріали, пов'язані з вивченням властивостей графену і вуглецевих нанотрубок.

1.2.3.1 Плазма кисню

Киснева плазмова обробка оксиду графену можуть бути використана для травлення поверхневих шарів [45], для функціоналізації або для отримання ОГ з графена шляхом окислення [46].

З іншого боку, киснева плазма є дуже хімічно агресивною, і, як правило, призводить до значних змін у структурних та електронних властивостях графена: високий ступінь розладу індукується в графеновій решітці навіть при низькій потужності та після дуже короткого часу експозиції. У той же час інтенсивність утворення дефектів під впливом плазми кисню може бути

значно знижена за допомогою використання малої потужності та захисних фільтрів та сіток або віддаленого розташування зразків від плазмового джерела [47]. Методом РФЕС було показано, що плазма O_2 низького тиску призводить до видалення різних кисневмісних груп з поверхні оксиду графена. Аналогічні результати були отримані після обробки графену кисневою плазмою. Киснева плазмова обробка вводить епоксидні (C-O-C) та карбоксильні (C-OH) групи в базальній площині та краях графена, причому епоксидна група є найбільш енергетично сприятливою. Цей процес супроводжується зменшенням вуглецевих областей sp^2 -гібридизованих зв'язків.

Дослідження електропровідності ВОГ, обробленої в плазмі O_2 , показало її зниження як зі збільшенням потужності плазми, так і з часом обробки. Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) свідчать, що більша частина ВОГ зникає. Киснева плазма руйнує домени sp^2 в ВОГ і вводить різні групи кисню в місця дефектів ВОГ, що призводить до травлення ВОГ з перетворенням його в аморфний вуглець. У той же час, при «щадних» умовах переробки можливо зберегти електропровідність графену, окисленого плазмою. Слід зазначити, що виробництво ОГ з графену методом плазмової обробки дає можливість отримувати ОГ з майже непошкодженою поверхнею, високою гідрофільністю та підвищеною адгезією поверхні [48].

1.2.3.2 Азотна та аміачна плазма

У багатьох роботах газу NH_3 [49] та N_2 [50] використовуються для обробки ОГ в плазмі, що містить азот. Крім та ін. для азотування ВОГ використовували індукційно-зв'язану плазму NH_3 потужністю 10 Вт при тиску 100 мТор. Вміст багатьох груп кисню (наприклад, епоксидної, гідроксильної, карбонільної та карбоксильної), приєднаних до плівок ОГ, після обробки

плазмою NH_3 значно зменшився, і замість них були введені зв'язки C-N. Співвідношення концентрацій азоту до вуглецю (N/C) і концентрації кисню до вуглецю (O/C) менш ніж за 10 хв ставало приблизно 10 і 23% і поступово насичувалося. Азот утворює піридин (піридиновий-N), пірол (піррол-N) і графітові конфігурації (четвертинний, графітовий-N) з атомами вуглецю в графеновій ґратці. Піридин зв'язана з двома атомами вуглецю шестикутної графенової клітини на межі дефектів вакансійного типу та вводить 1 *p*-електрон у π -систему; піррол-N вводить 2 *p*-електрона до π -системи та з'єднаний з двома атомами графену п'ятикутної клітини; графіт-N замінює атом вуглецю в шестикутному кільці графена [51]. Конфігурації азоту піридину та піролу утворюють провідність типу *p*, тоді як графітні N підвищують концентрацію електронів.

В роботі Кіма та ін. [52] було показано, що при легуванні графену у плазмі NH_3 переважно вводяться піридинові та пірольні конфігурації азоту, а співвідношення атомів N/C та O/C обернено пов'язані з часом обробки в плазмі. Крім того збільшення електропровідності відбувається зі збільшенням часу експозиції в плазмі NH_3 з одночасним зниженням коефіцієнта оптичного пропускання. Зниження оптичного пропускання пояснюється відновленням електронної кон'югації в плівці ВОГ. Шорсткість поверхні плівок стає більш гладкою, поки час обробки не досягне 10 хв і далі істотно не змінюється. Основну причину цього явища можна пояснити з точки зору видалення органічних домішок у плівці, зменшення функціональних груп кисню і вилучення sp^2 -вуглецю. [52]

В роботі [53] проводили плазмову обробку аміаком ОГ та ВОГ в реакційній камері діодного типу для хімічного осадження із газової пари. Умови обробки плазмою були такими: потужність плазми 200 Вт при 13,56 МГц, витрати газу - 400 мкм, температура підкладки 150 °C, час обробки 1–5 хв. У цих умовах, був досягнутий рівень легування азотом в 6%. Вимірювання за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що вплив плазми

NH_3 протягом 1 хв призводить до згладжування поверхні GO. Зі збільшенням часу обробки до 5 хв неоднорідність поверхні збільшується через руйнівну дію плазми. Вимірювання опору графенового листа з чотирма зондами показали, що початкова обробка тривалістю 1 хв призводить до різкого зниження опору на 6 порядків. Опір досягає мінімуму через 3 хв плазмової обробки ($67,5 \pm 4,5$ кОм /кв.), проте далі спостерігається поступове збільшення опору. Автори пов'язують підвищення електропровідності з видаленням кисневих функціональних груп та легуванням азотом графенового оксиду.

Кумар та інші [50] досліджували вплив плазми N_2 та H_2 на властивості ОГ. Зразок ОГ був розташований поза плазмового розряду мікрохвильової плазми, а температура зразка піднімалася лише на 10°C під час плазмової обробки. Було встановлено, що концентрація азоту, яка вводиться під час плазмової обробки, становила 5,8 ат.%. Зниження вмісту групи кисню було підтверджено не тільки за результатами вимірювань РФЕС, але й за даними спектроскопії поглинання інфрачервоного світла з перетворенням Фур'є (ІЧСПФ).

В роботі [54] було оцінено глибину проникнення іонів азоту та аргону в ОГ за допомогою програми SRIM-2013. Розрахунки показали, що при енергії іонів 20–50 еВ, глибина проникнення дорівнює двом атомарним шарам. Таким чином, плазма може змінювати лише вузькі приповерхневі шари. Як було показано в [55] в результаті обробки плазмою азоту утворення дефектів призводить до збільшення інтенсивності піку D у спектрі комбінаційного розсіювання, положення якого залежить від розташування зразка у реакційній камері. Зразок поміщали «обличчям вниз» у плазмовій камері (рис. 1.11), що значно зменшило утворення дефектів у плівці. У досліджуваних зразках BOГ електричний опір збільшувався, що, можливо, пов'язано з переважанням утворення дефектів над легуванням та відновленням графенової решітки.

Цинь та ін. [56] продемонстрував, що легування плазмою N_2 є ефективною методикою приготування BOГ з одночасним введенням N.

Структурні характеристики наочно демонструють, що конфігурація зв'язування піролічного N є основним джерелом феромагнітного ефекту. Треба відмітити, що час впливу плазми N_2 на плівку відіграє ключову роль у налаштуванні намагніченості BOГ азотом.

Нещодавно Ван та ін. [57] показали, що обробка азотною плазмою використовується для модифікації оксиду графену для підвищення продуктивності реакції відновлення кисню.

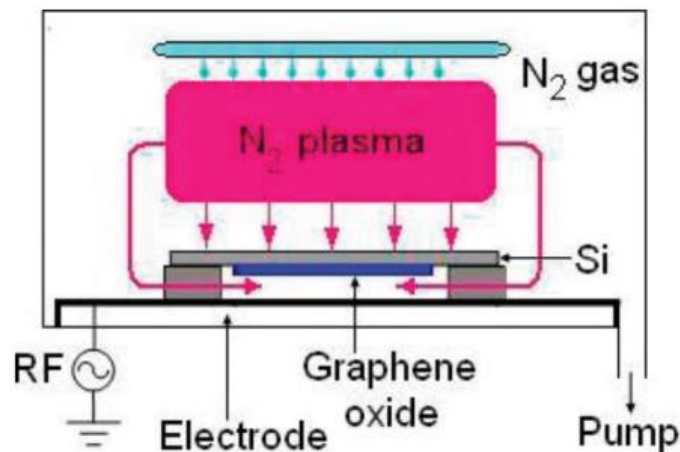


Рисунок 1.11 - Схематичний вигляд плазової системи, що використовується для азотування оксиду графену. [57]

1.2.3.3 Високочастотна воднева плазма

Високочастотна (ВЧ) плазмова обробка є один із унікальних методів. Цей метод працював у мікроелектроніці з того часу, коли плазмохімічну технологію почали включати в виготовлення ІМС. В даний час один із видів цього методу (обробка водневою плазмою) застосовується для виготовлення 3D-ІС на основі полісиліконових плівок, для виробництва сонячних батарей

та для виготовлення тонкоплівкових транзисторів (ТПТ) на твердотільних плоских дисплеях.

Раніше вважалося, що вплив ультрафіолетового чи рентгенівського випромінювання та електронно-іонного бомбардування (що супроводжує обробку ВЧ плазмою) небезпечні для зразків і не повинні брати участь у відновленні. Однак, як буде показано останнє, правильний вибір режиму обробки та відповідне обладнання для цієї мети можуть виявити блискучі якості такого ефекту.

Основна увага приділялася нетермічним процесам нейтралізації заряду та відпалу заряду, особливо це стосується процесів пасивації водню дефектів та домішок у напівпровідниках.

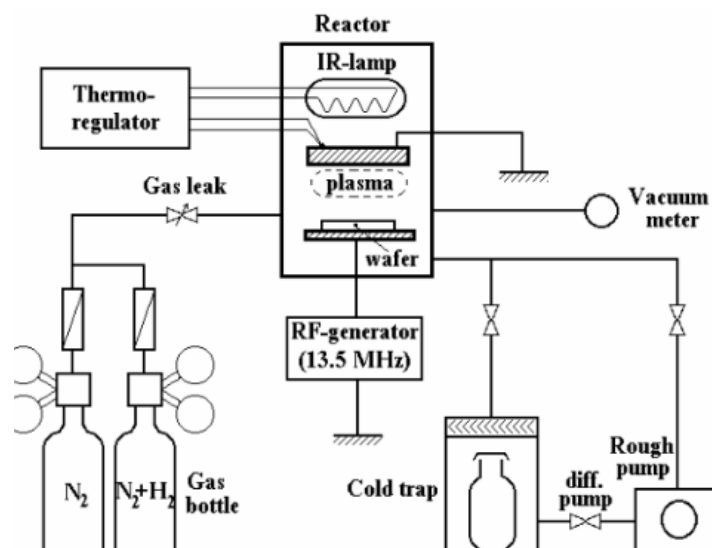


Рисунок 1.12 - Реактор ємнісного типу для обробки ВЧ плазмою.

Коли необхідно провести більш ефективну обробку, пластину розміщують на радіочастотному електроді в реакторі (рис. 2.10.). У цьому випадку на зразок можуть впливати такі фактори: 1) іонне та електронне низьке енергетичне бомбардування; 2) іонізуюче рентгенівське або УФ-випромінювання; 3) змінне електричне поле; 4) термічне нагрівання та водень, як активний газ, що міститься в плазмовий розряд.

Обробку ВЧ-плазмою проводять при частоті 13,6 МГц, тиску від 10^{-3} до 10^{-2} Торр, а питома потужності - від 0,01 до 2,4 Вт/ см². Амплітуда електричного поля може досягати 2×10^3 В. Ефект сильніший за рахунок , що є активний ультрафіолет та змінне поле , йде додаткова рекомбінація носіїв на підкладці.

Розглянемо вищезазначені фактори уважніше. Фактори 1 і 2 тісно пов'язані з частотою, амплітудою змінного електричного поля та тиском в камері. Дійсно, оскільки маси електронів та іонів значно відрізняються, енергія електронів може значно відрізнятися від енергії іонів залежно від частоти генератора. При тиску газу, що використовується зазвичай (близько 10^{-2} Торр) та стандартній частоті плазмової обробки (13,6 МГц), електрони встигають протягом півперіоду сигналу досягти електродів з енергією, що дорівнює ВЧ амплітуда сигналу (у вольтах). Взаємодія електронів з електродами призводить до появи м'яких рентгенівських променів з енергіями, відповідними енергіям електронів. Тобто, електрони та рентгенівське випромінювання в ВЧ плазмових розрядах можуть досягати енергій до 2×10^3 еВ.

Випромінювання та змінне електричне поле можуть призвести до інжекції дірки-електрона з напівпровідника або металу в діелектрик, що сильно впливає на електричні та хімічні процеси, що протікають у діелектрику.

Іонне та електронне бомбардування призводять до нагрівання пластини. Температура зразка є важливим фактором, який визначає перебіг різних хімічних реакцій, що протікають в обробленому зразку. Температура безпосередньо пов'язана з потужністю радіочастотного випромінювання, і вона регулюється залежно від необхідний результат.

ВИСНОВОК ДО I – го РОЗДІЛУ

Оксид графена має графенову структуру з приєднаними кисневими функціональними групами, такими як епоксидні, гідроксильні і карбонові групи. Шляхом хімічної трансформації функціональних груп кисню оксиду графену можна отримати графен, який представляє інтерес при створенні сенсорних пристроїв, каталізаторів, композитних матеріалів і електронних приладів.

Оксид графена є електрично непровідним матеріалом через наявність великої кількості sp^3 - дефектів. Видалення функціональних груп оксиду графену приводить до відновлення провідної π -системи і збільшення провідності матеріалу. Існує велика кількість способів відновлення оксиду графену і в залежності від способу відновлення функціональний склад відновленого оксиду графену може змінюватися, що дозволяє варіювати його оптичні та електрофізичними властивості. Відновлення ОГ можна досягти, використовуючи різні підходи: хімічне відновлення (гідразин, боргідрід натрію, гідрид натрію, органічні відновники), відпал в атмосфері або в присутності водню, лазерне відновлення, плазмову обробку та ін. Однак, при відновленні ОГ структура одержуваного матеріалу буде відрізнятися від структури графена через присутність структурних дефектів і/або функціональних груп, які є побічними продуктами реакції відновлення.

У зв'язку з тим, що віддалена плазмова обробка показала свою високу ефективність у відновленні і легуванні оксиду графена ми пропонуємо у данній роботі використати пряму плазмову обробку і з'ясувати її ефективність.

РОЗДІЛ II МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ

2.1 Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

Вуглецеві матеріали, що містять функціональні групи (карбонільні , епоксидні, гідроксильні, кисневмісні групи), необхідні точні та надійні методи для аналізу хімічних зв'язків. Для даного аналізу використовують метод спектроскопії інфрачервоного перетворення Фур'є. В спектрі КРС не фіксують одинокі хімічні зв'язки в ОГ. Чутливість до коливань , які спричинені фононами у площині ґратки використовують метод Раманівської спектроскопії.

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія перетворення Фур'є (ІЧСПФ)– один з розділів оптичної спектроскопії , що ґрунтується на дослідженні та отриманні спектрів поглинання в ІЧ ділянці. Виділяють три ділянки $\lambda = 50 - 300$ мкм дальня, $\lambda = 2,5 - 50$ мкм середня, $\lambda = 1 - 2,5$ мкм ближня ІЧ ділянка спектру. Поглинання в ІЧ діапазоні спричинене енергетичними переходами у коливальній системі атомів в молекулі (в більшості середня ділянка), а також в обертальній енергетичній системі молекули (дальня ділянка). ІЧ – спектр становить сукупність смуг пропускання (поглинання) , їх розташування та інтенсивність певної речовини є різними , визначають хімічний склад та структуру речовини.

Недоліками методу спектроскопії ІЧСПФ, те що не можливо оцінити відповість для ліній в діапазоні «відбитків пальців» ($1450-1600\text{ см}^{-1}$), за виключенням деяких ліній поглинання , що містять високий рівень достовірності та даний метод якісний. Можна порівняти вимірювальний спектр зі спектром контрольного зразку.

ОГ має складний ІЧПФ спектр, що стає прикладом для показу плюсів спектроскопії ІЧПФ при вивченні хімічних зв'язків в плівці. Застосовують два

методи вибірки: метод повного внутрішнього відбиття та режим пропускання через таблетку KBr.

Типовий спектр ІЧСПФ ОГ (рис. 2.1.) поділено довільним чином на три області :

1. широка смуга поглинання в межах $3600\text{--}2400\text{ см}^{-1}$;
2. дві лінії поглинання з максимумами на 1723 та 1619 см^{-1} ;
3. область «відбитків пальців».

Перша область належить модам розтягування зв'язків О–Н в спиртових або гідроксильних функціональних групах. Дві смуги поглинання в області спектру з максимумами на 1720 та 1621 см^{-1} є деяким підписом спектрів ІЧПФ оксиду графену, розпізнати можна тим , що немає поблизу інших смуг. Найчастіше положення максимумів знаходиться в межах від 1718 до 1735 см^{-1} та від 1615 до 1626 см^{-1} , але також можуть відрізнятись. Лінія на 1723 см^{-1} належать до мод розтягування карбонільних функціональних груп ($\text{C}=\text{O}$).

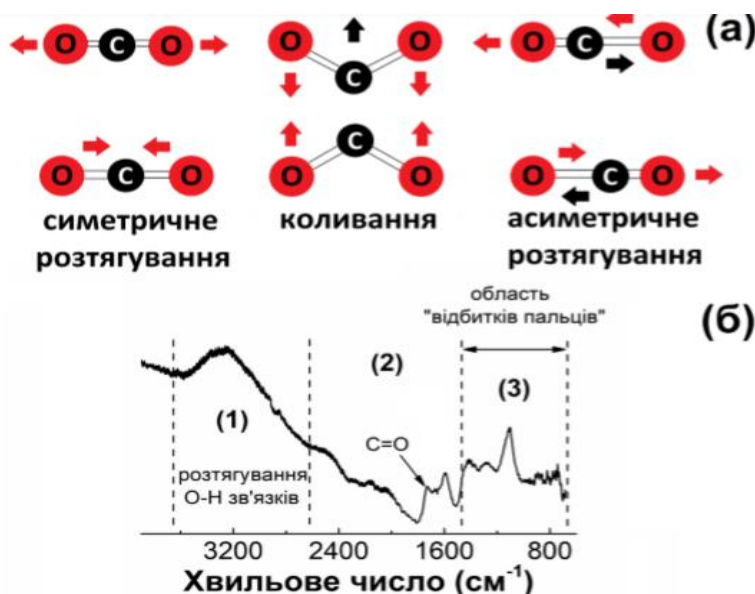


Рис. 2.1 - Коливання молекули та моди розтягування та CO_2 – (а). Спектр ІЧСПФ оксиду графену , що поділений на три області – (б). [58]

Походження другої лінії (1619 см^{-1}) є менш однозначне. У деяких роботах її відносять до мод розтягування $\text{C}=\text{C}$ зв'язків [58], в інших, до мод вигину молекул води, інтегрованих у структуру ОГ [59]. Встановлення ліній в зоні «відбитків пальців» складно тим, що є велика кількість перекриттів смуг від інших функціональних груп. У статті [60] визначають лінію з максимумом на 1039 см^{-1} , а в [61] ділянку в діапазоні $1051\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, різні результати пов'язані з структурними відмінностями оксиду графену, але походження даної смуги є спірним питанням. Епоксидні кільця мають поглинати при $\sim 1250\text{ см}^{-1}$. Лінії з піками на 1368 та 1420 см^{-1} коливальним модам груп $\text{C}-\text{OH}$ [62] та модам розтягування $\text{O}-\text{H}$ зв'язків у епоксидних або гідроксильних групах. [63]

Для моделювання ІЧ-спектрів неокисненого графена були вибрані фрагменти різного розміру та форми (рис. 2.2). Після цього були перевірені розгалуження гармонічних частотних коливань ОГ та інтенсивності в ІЧ-спектрі. Дані були використані для побудови ІЧ-спектрів, які присутні на рис. 2.2 (область $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$).

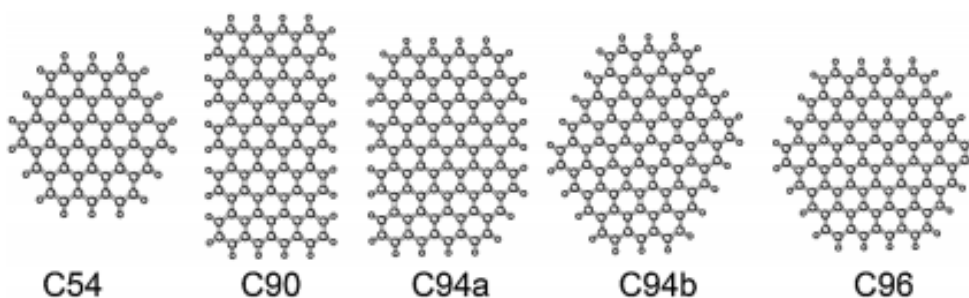


Рисунок 2.2 - Структура фрагментів неокисненого графена. Числа в позначеннях фрагментів відповідають числу атомів вуглецю. [63]

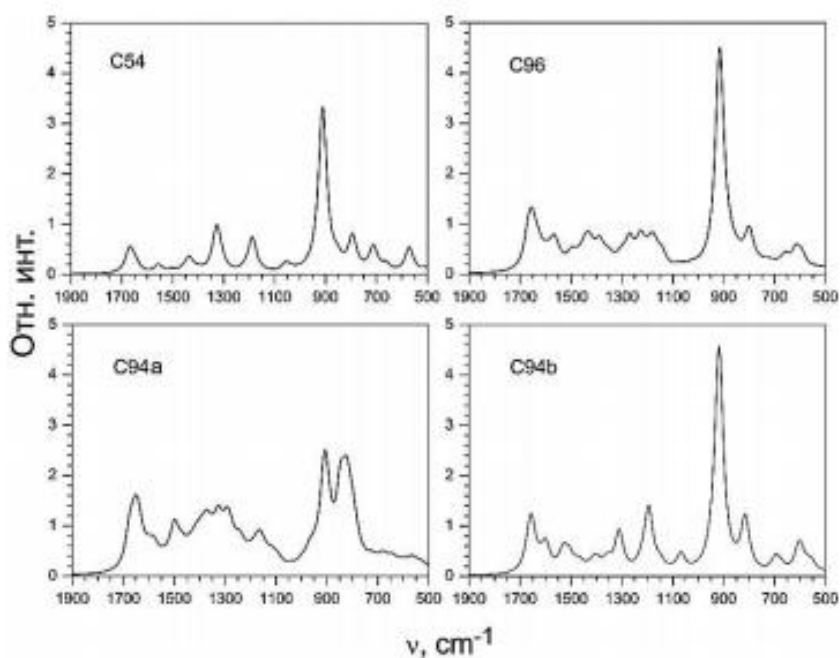


Рисунок 2.3 - Графічне представлення ІЧ-спектрів різних фрагментів графена. [63]

Аналіз нормальних коливань фрагментів неокисненого графена дозволяє виділити в наведеній на рис. 2.3. області спектра чотири групи смуг. Найбільш інтенсивні смуги в області $1700\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним коливанням вуглецевої площини графена. В області $1450\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ найбільш інтенсивні коливання відповідають деформаційних коливань площині графена і деформаційних коливань термінальних С-Н зв'язків. Найбільш інтенсивна смуга (близько 900 cm^{-1}) відповідає поза площинною коливань С-Н зв'язків.

Слід зазначити, що спектральному діапазону відповідає більше 200 коливань кожного з фрагментів і практично всі ці коливання делокалізованні по всьому фрагменту. Слід зазначити, що співвідношення інтенсивностей валентних коливань вуглецевої площини і поза площинних коливань С-Н зв'язків може бути використано для оцінки розміру графенових фрагментів. При збільшенні фрагментів їх площа і, відповідно, інтенсивність валентних коливань зв'язків між атомами С буде збільшуватися пропорційно квадрату розміру фрагмента.

У той ж час кількість С-Н зв'язків і, відповідно, інтенсивність їх поза площинних коливань буде збільшуватися лінійно [64].

2.2 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії є, в першу чергу, методом дослідження поверхні, тому він надзвичайно чутливий до найменших коливань складу верхніх атомарних шарів. Внаслідок чого незалежно від досліджуваного зразка, у всіх дослідженнях, проведених методом фотоелектронної спектроскопії, виявляється деяка кількість вуглецю, який завжди знаходиться на поверхні у вигляді випадкових домішок (з атмосфери, пилу, і т.д.).

РФЕС - поверхнево-чутлива спектроскопія, яка досліджує хімічний склад і зв'язки між іонами в зразку. У разі характеристики графена цей метод застосовується для аналізу похідних графена, тобто GO, модифікованого або функціоналізованих графена, для визначення його хімічного складу. Основними перевагами даного методу є те, що він визначає повний елементний склад та є кількісним методом. Отже, РФЕС може легко ідентифікувати функціональні групи, пов'язані з киснем та виявляє відсоткові складові різних кисневмісних функціональних груп. Недоліком методу являється висока вартість обладнання.

Хімічний стан і визначення товщини вуглецевих шарів проводять методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії, застосовуючи спектрометр.

Під час опромінення матеріалу рентгенівськими променями, вимірявши кінетичну енергію та число вибитих електронів з матеріалу (рис.2.4) можна отримати спектр РФЕС. Метод ґрунтується на законі збереження енергії:

$$E_{\text{фот}} = E_{\text{кін}} + \varphi + E_{\text{зв}} \quad (2.1)$$

де $E_{\text{кін}}$ - кінетична енергія вибитих фотонів, $E_{\text{фот}}$ – енергія фотонів, $E_{\text{зв}}$ – енергія іонізації, φ робота виходу.

$$E_{\text{зв}} = E_{\text{фот}} - \varphi - E_{\text{кін}} \quad (2.2)$$

РФЕС дає змогу виявити гетероатоми, тому це цінний інструмент для дослідження зразків ОГ та вуглецевих плівок.



Рисунок 2.4 - Принцип роботи РФЕС.

Ступінь окислення оксиду графену зручно контролювати методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Даний метод дозволяє визначити співвідношення С: О, а також розрізнити хімічний склад функціональних груп в шарах оксиду графену шляхом деконволюції піків $C1s$ і $O1s$. (таб.2.1. та рис.2.2.)

Таблиця 2.1- Відповідність положень максимумів піків в спектрах C1s і функціональних груп в оксиді графена [33]

Група атомів	Положение максимума пика, эВ
C=C	284,4
C-C	285,1
C-OH	285,7
C-O-C (эпоксидные/эфирные группы)	286,7
C=O (карбонильные)	287,4
O-C=O (карбоксильные)	288,7

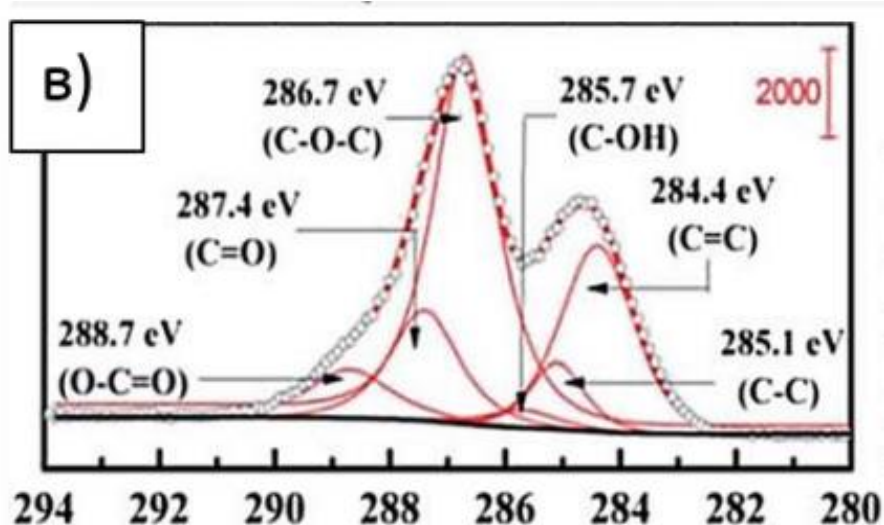


Рисунок 2.2 - РФЕС спектр для оксиду графену. [33]

2.3 Механізми електричної провідності

Хімічно отриманий графен, викликав науковий інтерес через його розчинність у різних розчинниках та велику перспективу в електроніці. На відміну від обширних досліджень механічного відлущення графена, хімічно-електронним транспортним властивостям графену приділяли мало уваги через його помірні властивості. Однак, з фундаментальної точки зору, транспорт у

ОГ є інтригуючим через наявність електронного розладу, що виникає внаслідок змінних зв'язків sp^2 та sp^3 . Вуглецево-кисневі зв'язки в ОГ sp^3 -гібридизовані, що порушують розширену sp^2 сполучну сітку графену. Під час окиснення виникають різні типи дефектів графенової решітка, яка обмежує транспорт. Значна частина sp^3 у ОГ ($\sim 0,6$) робить його ізолюючим, але поступове видалення кисню може перетворити матеріал у напівпровідник і в кінцевому підсумку на графеновий напівметал.

2.3.1 Стрибки на ближні центри

Найбільш ймовірно, що вихідний і кінцевий пункти стрибка, якщо вони найближчі сусіди, мають енергії поблизу максимуму щільності станів. Для того щоб стрибок реалізувався, кінцевий пункт повинен бути вільний. Імовірність такої події залежить від відстані до фермі-рівня μ і пропорційна

$$\exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{T}\right) \quad (2.3)$$

і це найменший множник, що входить в функцію F в рівнянні. Множник $\exp(-\Delta_{ij}/T)$, що визначає кількість учасників в переходах фононів, набагато більше, оскільки $\Delta_{ij} \ll |\mu - E_D|$. Тому величина u_{ij} , для всіх стрибків визначається відстанню від максимуму щільності станів до фермі-рівня: $\varepsilon_{ij} = |\mu - E_D|$.

Оскільки фактор (2.3) входить в усі u_{ij} , він не вносить вкладу в розкид R_{ij} і може бути «винесений за дужки», тобто не враховуватися при аналізі властивостей сітки:

$$R_{ij} = R_0 \exp \frac{2r_{ij}}{a_B}$$

(чим ближче один до одного розташовані вузли, тим менше опір між ними в модельній сітці).

Задача звелася до визначення перколяційного радіуса r_c в системі випадково розташованих вузлів, що мають концентрацію N . З теорії перколяції відомо, що

$$\frac{4\pi}{3} r_c^3 N = B_c = 2.7 \quad (2.4)$$

де

$$r_c = 0.865 N^{-1/3} \text{ і } \rho = \rho_0 \exp \frac{1.73}{N^{-1/3} a_B} \quad (2.5)$$

Звернемося тепер до експерименту. На рис. 4.1 наведені температурні залежності опору германію при різній концентрації домішок. У цього експерименту дві особливості. По-перше величезні діапазони зміни вимірюваних опорів (12 порядків!) І концентрацій домішок (більше 3-х порядків). По-друге, чудовий спосіб введення домішок, що забезпечує відсутність кореляцій в їх розташуванні і суворе підтримання коефіцієнта компенсації. Чистий *Ge* опромінюється в реакторі потоком нейтронів. В результаті ядерних реакцій з нейтронами з ядер одних ізотопів *Ge* виходять ядра *Ga*, тобто дрібні акцептори, а з ядер інших - ядра *As*, тобто дрібні донори. Ставлення кількостей тих і інших визначається перетинами відповідних ядерних реакцій і

відносними концентраціями ізотопів в опромінюється матеріалі. При опроміненні природного германію виходить *p-Ge* з коефіцієнтом компенсації $K = N_A/N_D = 0,4$. А самі концентрації N_A і N_D та концентрація носіїв $n = N_A - N_D$ залежать тільки від часу опромінення. [65]

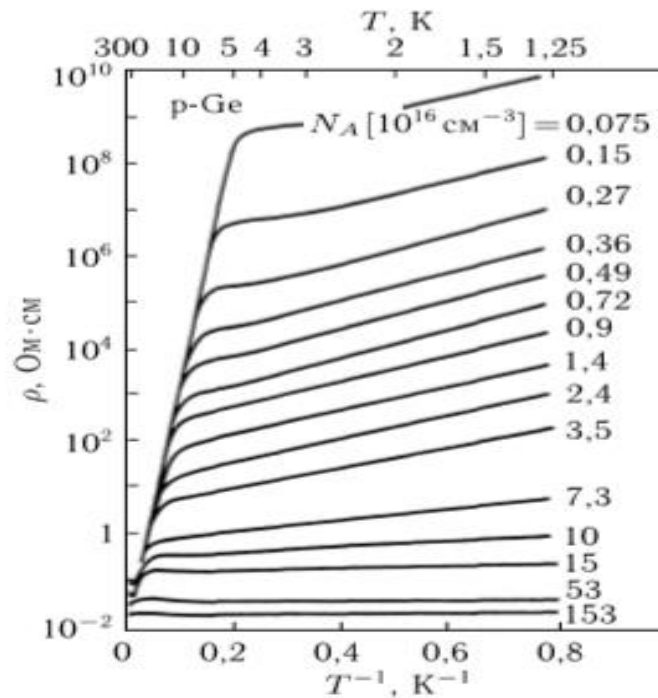


Рисунок. 2.3 - Графік опору зразків *p-Ge* з різною концентрацією домішок [3]

Для опису сукупності отриманих кривих передбачається існування двох паралельних провідних каналів з експонентними температурними множителями в кожному:

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{b0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_b}{T}\right) + \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right); \varepsilon_b \gg \varepsilon_h \quad (2.6)$$

Канал σ_b - це звичайна зонна провідність в напівпровідниках з дрібними домішками, яка обумовлена тепловою занедбаністю електронів з домішкових рівнів в зону провідності і їх делокалізацією. Цей канал домінує при більш

високих температурах, коли опір виходить на загальну граничну пряму в лівій частині графіка на рис. 2.3. Експоненціальне зростання опору вздовж прямої:

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{b0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_b}{T}\right) + \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right); \varepsilon_b \gg \varepsilon_h \quad (2.7)$$

(E_b це приблизно енергія іонізації домішки) пов'язаний з вимерзанням носіїв в зоні провідності при низьких температурах. Зростання припиняється, коли основним стає інший механізм провідності - стрибки електронів з однієї домішки на іншу без участі зони нелокалізованих станів. Температура кросовера від одного механізму провідності до іншого, коли канали σ_b і σ_h порівнюються, тим вище, чим більше концентрація N основних домішок (в прикладі на рис. 2.3. - це N_A). В першу чергу звертає на себе увагу сильна залежність величини σ_{h0} від концентрації домішок. Екстраполюючи до $T = \infty$, отримуємо табл. 2.2.[65]

Таблиця 2.2 - Залежність величини σ_{h0} від концентрації домішок

$10^{-15} N \text{ (см}^{-3}\text{)}$	0,15	1,5	3,5	35
$\sigma_{h0} \text{ (}\Omega \cdot \text{см)}^{-1}$	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-1}

Це означає, що σ_{h0} має всередині себе ще один експонентний множник, так що експериментальні дані описуються формулою:

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right) = \sigma_{h0}^* \exp(-f(N)) \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right) \quad (2.8)$$

Порівнюючи вираз (2.8) з залежностями (2.3) і (2.4), отримаємо:

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0}^* \exp \exp\left(\frac{1.73}{N^{-1/3} a_B}\right) \exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{T}\right) \quad (2.9)$$

Наступна з виразу (2.9) функціональна залежність $\ln \rho N^{-1/3}$ ілюструється двома експериментальними графіками – рис.2.4. З нахилу експериментальних прямих на цих графіках виходить чисельний коефіцієнт в показнику першої експоненти у виразі (2.15). Значення цього коефіцієнта з двох експериментів рис. 2.4 разом з іншими аналогічними даними зібрані в табл. 2.3. Хоча в таблиці зібрані числа для різних матеріалів, вони все близькі до числа 1,73, що фігурує в рівнянні (2.14) і наступного з теорії перколяції.

Хоча в таблиці зібрані числа для різних матеріалів, вони все близькі до числа 1,73, що фігурує в рівнянні (2.14) і наступному з теорії перколяції.

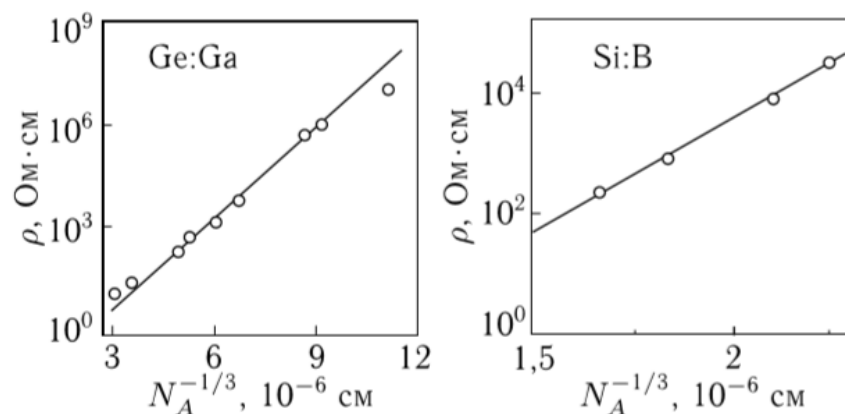


Рисунок 2.4 - Опір в залежності від середньої відстані між акцепторами $N^{-1/3} \text{ A}$; Ge: Ga - з [3]; Si: B - з [4]

Таблиця 2.3 - Значення коефіцієнта.

n-GaAs	n-InP	p-Ge	p-Si
1,7	1,9	1,9	1,8
1,88		1,75	
1,9		2,0	

Найважливіше в температурній залежності на рис. 4.1 то, що експеримент підтверджує функціональну залежність $\ln(\rho/\rho_0)\alpha 1/T$: експериментальні залежності в правій частині графіків на рис. 2.4.- це прямі лінії.[65]

2.3.2 Закон Мотта в тривимірній системі

Розглянемо електрон, який розсіюється фононами з одного локалізованого стану в інше. Енергетичну різницю між станами позначимо через W . Імовірність того, що електрон зробить стрибок з одного стану в інший, визначається наступними трьома множниками:

- 1) ймовірністю знайти фотон з енергією збудження, рівній W , яка дається больцманівського виразом $\exp(-W/kT)$;
- 2) частотою «спроб» $\nu_{\text{фон}}$, яка не може бути більшим за максимальну фононої частоти (що лежить в інтервалі 10^{-12} - 10^{13} c^{-1});
- 3) ймовірністю електронного переходу з одного стану в інший. Цей множник залежить від перекриття хвильових функцій і дорівнює $\exp(-2\alpha R)$. Тут « R » - довжина стрибка, рівна при високих температурах міжатомній відстані, а « α » - величина, що характеризує спадання хвильової функції з збільшення відстані до вузла. Якщо перекриття хвильових функцій істотно, то множник $\exp(-2\alpha R)$ стає порядку одиниці.

Таким чином, ймовірність стрибка дорівнює :

$$p = v_{\text{фон}} \exp(-2\alpha R - W/kT) \quad (2.10)$$

З урахуванням співвідношення Ейнштейна

$$\mu = \frac{eD}{kT}$$

При $D = 1/6 p R^2$ можна записати як:

$$\sigma = 1/6 e^2 p R^2 N(E_F)$$

де $N(E_F)$ - щільність станів на рівні Фермі, так що $N(E_F)kT$ - число електронів, що дають внесок в провідність.

Використовуючи (2.20), представимо провідність у вигляді:

$$\sigma = 1/6 e^2 p R^2 v_{\text{фон}} N(E_F) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (2.11)$$

При зниженні температури число і енергія фотонів зменшується і стимульовані фотоном стрибки з великою енергією стають все менш вигідними. Для носіїв стає вигідними стрибки на великі відстані, що дозволяють потрапити на вузли, що лежать ближче по енергії, ніж найближчі сусіди. Цей механізм називається стрибковим механізмом провідності зі змінною довжиною стрибка. [67]

Множник $\exp(-2\alpha R - \frac{W}{kT})$ не матиме максимального значення на найближчих сусідах. Для знаходження найбільш імовірною довжини стрибка Мотт застосував таку процедуру оптимізації. Якщо $N(W)$ - щільність стану на одиницю об'єму і одиниці енергії, то число станів з енергетичної різницею W в межах відстані R від заданого атома рівна $\frac{4\pi}{3} R^3 N(W) W$. Електрон може покинути вузол тільки в тому випадку, якщо число досяжних вузлів по всьому

мері не менше одиниці. Беручи це до уваги, отримуємо для середньої електричної різниці між станами поблизу рівня Ферми вираз

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}$$

а для ймовірності стрибка

$$p = v_{\text{фон}} \exp\{-2\alpha R - [(4\pi/3)N(E_F)R^3 kT]^{-1}\} \quad (2.12)$$

Найбільш ймовірна довжина стрибка визначається мінімізацією показника ступеня в попередньому виразі, що розглядається як функція R:

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)kT} \right]^{1/4} \quad (2.13)$$

Це дає частоту стрибків у вигляді

$$p = v_{\text{фон}} \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (2.14)$$

$$A = 2,1[\alpha^3/kN(E_F)]^{1/4} \quad (2.15)$$

Моттовській розрахунок стрибкової провідності зі змінною довгою стрибка дає температурну залежність провідності такого вигляду:

$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 p R^2 v_{\text{фон}} N(E_F) \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (2.16)$$

Або

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (2.17)$$

Було запропоновано ще кілька варіантів виведення формули для провідності за рахунок стрибкового механізму зі змінною довгою стрибка. Загалом залежність $T^{1/4}$ залишається незмінною, але для чисельного множника A були отримані кілька різних значень. У висновку по Мотту предекспоненціальний множник дає виразом:

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2 v_{\text{фон}} N(E_F)}{6} \left(\frac{9}{8\pi \alpha N(E_F) kT} \right)^{1/2} = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}} v_{\text{фон}} \left(\frac{N(E_F)}{\alpha kT} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

У літературі останнього часу є багато повідомлень про експериментальні дослідження стрибкового механізму провідності зі змінною довжиною стрибка, особливо в матеріалах з тетраедричних зв'язками. У багатьох випадках були отримані надто великі значення $N(E_F)$, особливо в результаті розрахунків по предекспоненціальний множнику $\ln \sigma$. Хоча залежність $\sigma_0(T)$ виду $T^{1/4}$ спостерігається в багатьох інших випадках, ці результати свідчать, мабуть, що наведені вище вирази не дають точного кількісного опису провідності. Слід зазначити, що моттовскій висновок стрибкового механізму зі змінною довгою стрибка містить багато спрощують припущень. Найбільш важливий з них такі: незалежність щільності станів від енергії на рівні Ферми E_F , зневага кореляційними ефектами в процесах тунелювання, нехтування багатофононних процесами і електрон-фотонними взаємодією. Ряд авторів досліджували вплив мінливості щільності станів, при цьому було ясно показано, що енергетична залежність щільності станів дуже

важлива в теорії стрибкового механізму провідності змінною довжиною стрибка. [67].

2.3.3 Закон Мотта в двовимірній системі

При виведенні закону Мотта густана станів $g(\varepsilon)$ по близу Фермі-рівня величина стала. Але це не так при наявності кулоновской щілини, коли

$$g(\varepsilon) \propto \left(\frac{k}{e^2}\right)^d |\varepsilon|^{d-1}, g(0) = 0$$

d - це розмірність простору, енергія ε відраховується від фермі урвня. Як і при виведенні закону Мотта, введемо симетричну щодо околу фермі урвня $\mu \pm \varepsilon$. Число станів в цьому околі тепер залежить від розмірності d і рівна:

$$N(\varepsilon) \propto \left(\frac{k\varepsilon}{e^2}\right)^d$$

Середня відстань r_{ij} між центрами, що належатьданому околу, від розмірності не залежить:

$$\tilde{r}_{ij} \approx [N(\varepsilon)]^{1-d} \approx \frac{e^2}{k\varepsilon}$$

Показник експоненти для величини опору в подсетке Абрахамса-Міллера з розкидом енергій ε :

$$u_{ij} = \frac{2}{\alpha_\beta [N(\varepsilon)]^{1-d}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2e^2}{k\varepsilon\alpha_\beta} + \frac{\varepsilon}{T}$$

Середня довжина стрибка:

$$\tilde{r}_{ij} \approx \left(\frac{e^2 \alpha_\beta}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \alpha_\beta \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

а опір міняється по закону:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2}$$

ВИСНОВОК ДО II-го РОЗДІЛУ

У даному розділі розглянуто методи дослідження оксиду графену:

- 1) інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є;
- 2) рентгенівська фотоелектрона спектроскопія;
- 3) метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії;
- 4) механізми провідності;

Деякі описані методи використовувались для дослідження зразків. На основі літературних даних у II розділі, був зроблений аналіз отриманих результатів для плівок оксиду графену.

Аналіз літератури дає змогу поставити мету роботи та основне завдання магістерської дисертації. Метою роботи є дослідження плівок оксиду графену, які були відновлені різними методами, який режим обробки оптимальний (плазмова обробка чи температурний відпал). Плівки оксиду графену є високоомними, але під час їх відновлення опір зменшується. Під час дослідження потрібно визначити найкращий режим обробки, щоб провідність у плівок збільшилась.

РОЗДІЛ ІІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1 Зразки, що досліджувались і методи обробки

Для дослідження властивостей оксиду графену виготовлялись декілька партій: 1. плівки на кремнії для вимірювання ІЧ спектрів; 2. плівки на склі для вимірювання електрофізичних характеристик. Плівки оксиду графену були отриманні за допомогою крапельного методу із водного розчину оксиду графену.

Для проведення досліджень за допомогою **ІЧ спектроскопії** були створені 9 зразків оксиду графена на кремнієвій підкладці, які були оброблені плазмою формінг-газу (10%Н₂+90%N₂) питомою потужністю 0,5 Вт/см². Режимми плазмової обробки зразків представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Режими обробки

№ зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час обробки, сек	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Температура обробки, °С	20	20	20	150	150	150	200	200	200

Крім того для **електрофізичних досліджень** п'ять зразків відпалювались при температура 100 °С, 150 °С, 200 °С та з різним часом відпалу в газовому розчині Н₂+N₂ з концентрацією Н₂ – 10 %, N₂ – 90% , питома потужність 0.5 Вт/см² та 0.7 Вт/см².



Рисунок 3.1 - Зразки плівок оксиду графену.

Таблиця 3.2 - Режими обробки

№	Температура $^{\circ}\text{C}$	Час	Режими обробки
1	100	15 сек.	Плазмова обробка ($0,7 \text{ Вт/см}^2$)
2	150	15 сек.	Плазмова обробка ($0,7 \text{ Вт/см}^2$)
3	Контрольний зразок, осаджений за температури 50°C		
4	100	15 сек.	Плазмова обробка ($0,5 \text{ Вт/см}^2$)
5	200	15 хв.	Термічний відпал

Вимірювання провідності від частоти проводились в діапазоні 20 Гц – 1 МГц на обладнанні LCRmeter “Agilent” 4284A, вольт-амперні характеристики (ВАХ) за кімнатній температурі на обладнанні аналізатор параметрів напівпровідників Agilent 4156C.

Наступні 6 зразків були відпалені при температура , 200°C , 250°C та 350°C , але у різних середовищах.



Рисунок 3.2 - Обладнання LCRmeter “Agilent” 4284A.

Таблиця 3.3 - Режими обробки плівок оксиду графену

№	Температура $^{\circ}\text{C}$	Час обробки	Середовище
1*	250	15 хв.	Кімнатна атмосфера
2*	350	15 хв.	Кімнатна атмосфера
3*	250	15 хв.	Вакуум ($P < 10^{-5} \text{ Тор}$)
4*	350	15 хв.	Вакуум ($P < 10^{-5} \text{ Тор}$)
5*	200	5 сек, 0.5 W/cm^2	Плазмовий відпал в вакуумі
6*	200	10 сек, 0.5 W/cm^2	Плазмовий відпал в вакуумі
7*	200	10 сек, 0.7 W/cm^2	Плазмовий відпал в вакуумі

Після відпалу на зразки нанесли 4 контакти зі срібної пасти, орієнтований час висихання пасти 30-45 хв. Вимірювання проводились на

обладнанні NanoMagnetics Instruments Hall Effect Measurement System (ezHEMS).

Система вимірювання ефекта Холла NanoMagnetics Instruments (ezHEMS) – це інтегрована апаратната програмна система, призначена для вимірювання та аналізу електронних властивостей матеріалів. ezHEMS розроблений для легкої та точної роботи.

Змінна температури дозволяє користувачеві проводити вимірювання в широкому діапазоні температур, починаючи від 80K до 770K. ezHEMS можна налаштувати для вимірювання зразків методом Ван дер Пау (4 контакти) або методом Холла (6 контактів) без необхідності зміни конфігурації обладнання або зразкових з'єднань, використовуючи внутрішню сканерну карту з низьким рівнем шуму. Він також може здійснити ряд інших вимірювань, таких як вольт-амперні характеристики (I-V) та залежність електричного опору від температури (R-T).

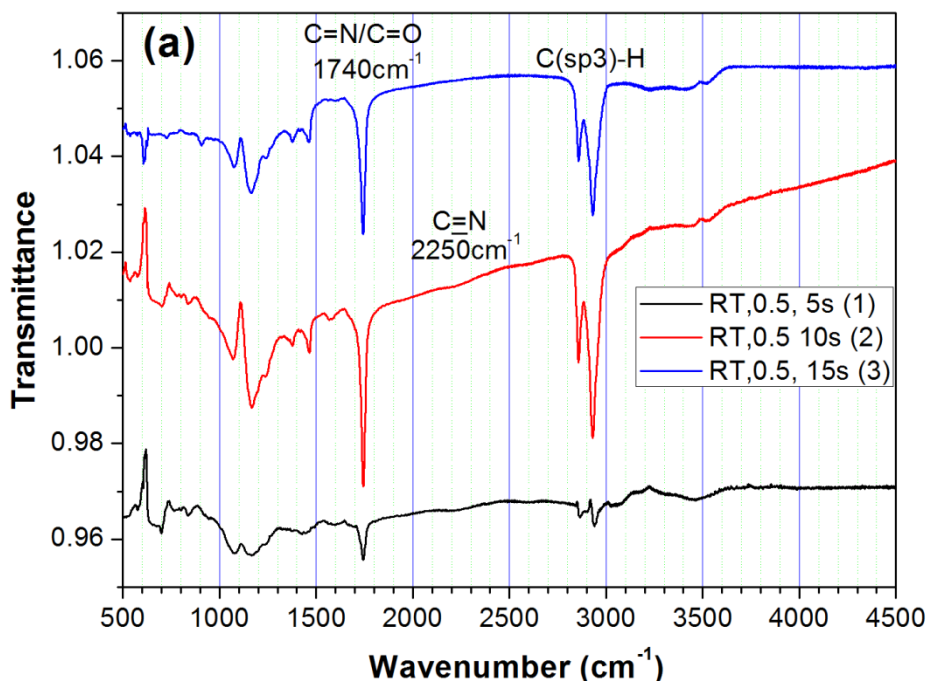
3.2 Дослідження хімічних зв'язків в оксиді графену

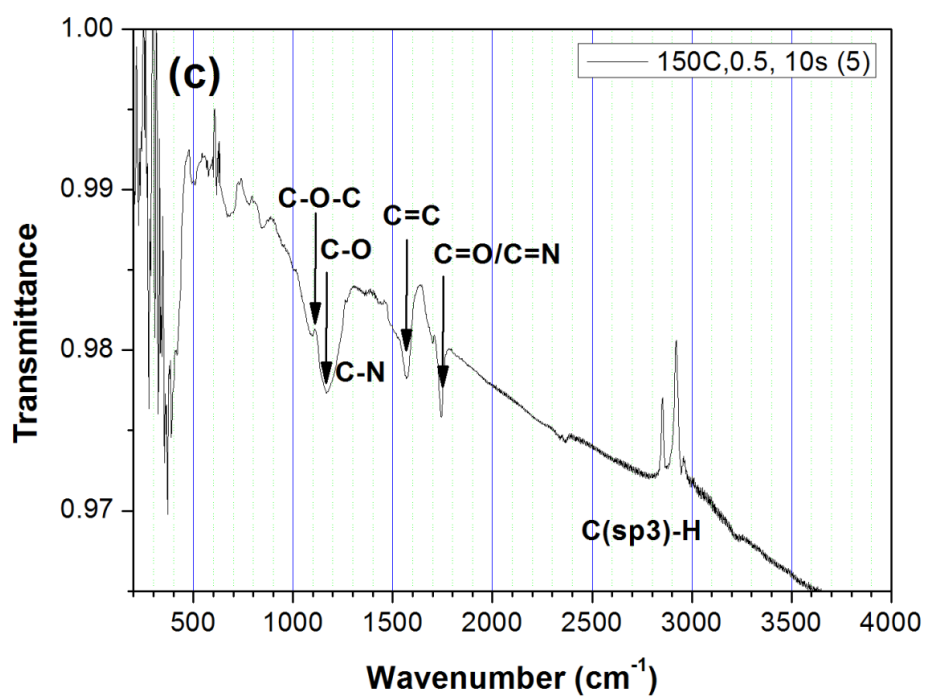
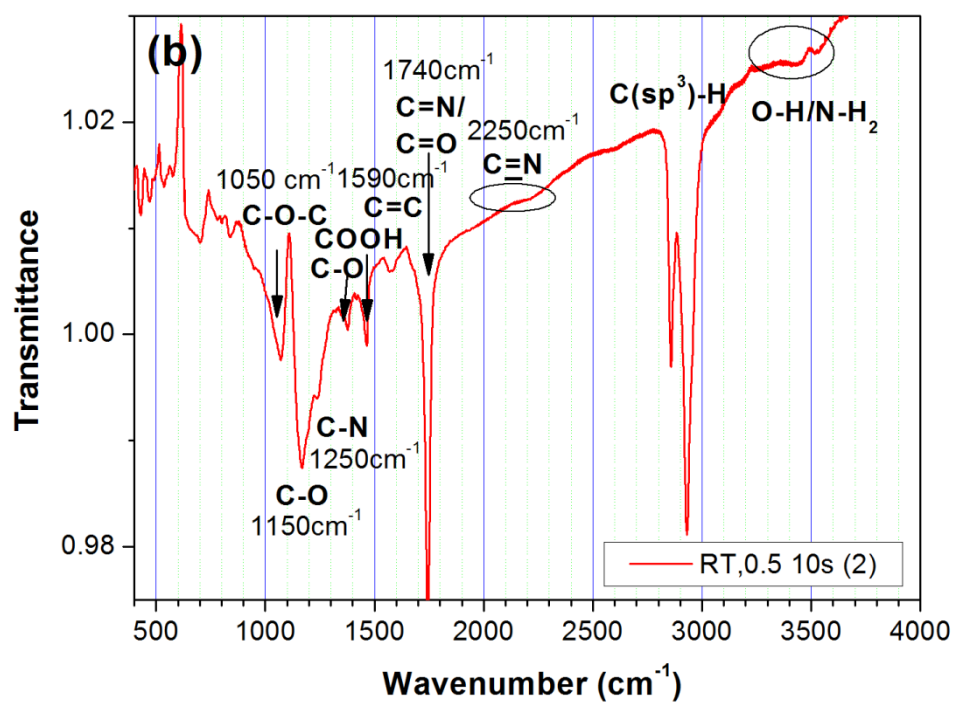
Метод застосовується для визначення типів хімічних зв'язків у плівці оксиду графену. Порівнюємо спектри ІЧПФ трьох зразків (рис.3.3 (а)), що були оброблені плазмою формінг-газу. Лінія з максимумом на 1740 см^{-1} відповідає $\text{C}\equiv\text{N}$ (нітрильні групи) та $\text{C}=\text{O}$ (карбонільні групи) зв'язкам, та проявляється найсильніше для зразків оброблених протягом 10с. Смуга на 2250 см^{-1} пов'язана з модами розтягування $\text{C}=\text{N}$ зв'язків.

Спектри зразків оброблених протягом 10с та 15с свідчать про збільшення частки sp^3 вуглецю (смуга на 2950 см^{-1}). Спектр зразка №2

(рис.3.3.1(b) демонструє, що слабкі лінії на 1050 cm^{-1} , що відповідають C-O-C (епоксидні групи) зв'язкам, та смуги на 1150 cm^{-1} C-O (алкоксильні групи) зв'язки та 1250 cm^{-1} C-N зв'язки. Лінії з максимумами на 1400 та 1470 cm^{-1} відповідають модам розтягування C-O та COOH (карбоксильні групи) зв'язків, а лінія на 1590 cm^{-1} - C=C зв'язків (коливання атомів вуглецю в площині графенового шару).

Таким чином, дослідження методом ІЧ спектроскопії демонструють ефективне введення водневих і азотних зв'язків в графенову структуру під час обробки ВЧ плазмовим розрядом у формінг газі мінімальної питомої потужності 0.5 Вт/см^2 за кімнатній температурі у проміжок часу 10-15 сек (рис. 3.3 (a)). Збільшення температури обробки до 200°C значно зменшує концентрацію кисневих і азотних зв'язків і збільшує концентрацію вуглецевих зв'язків C=C (рис. 3.3 (c,d)), тобто поверхня графену очищується, що повинно призводити до збільшення електричної провідності матеріалу.





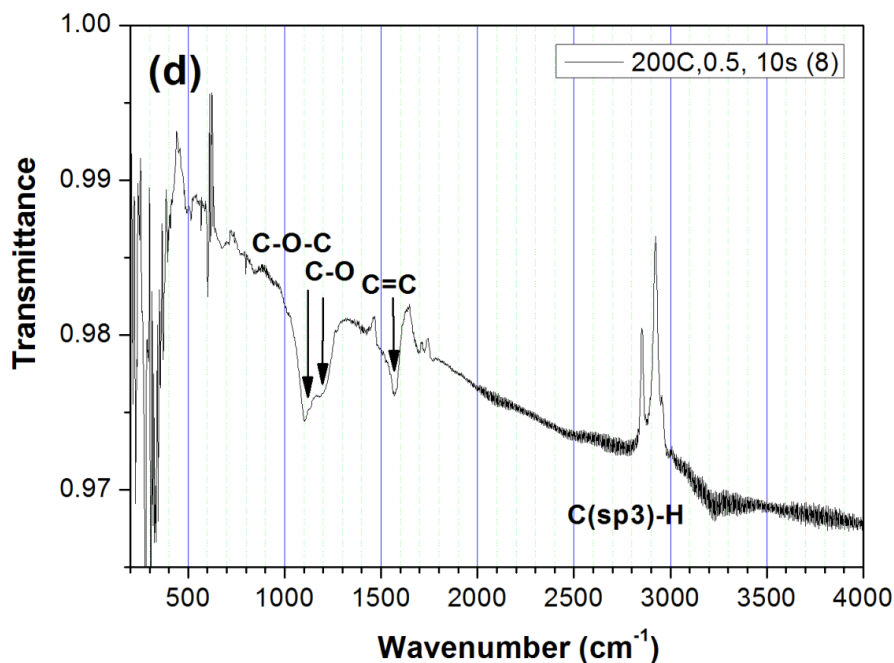


Рисунок 3.3 - Спектри спектроскопії ІЧПФ в діапазоні 400-4000 cm^{-1} . (а) плазмовий відпал зразків №1-3, (b) зразок №2, (c) зразок №5 (d) зразок №8.

3.3 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Для дослідження хімічних зв'язків у плівці ОГ, використовувалися методи РФС та ІЧПФ спектроскопії. Метод РФС є більш точним, так як він дозволяє робити кількісні оцінки хімічного складу та наявних функціональних груп. Розклад експериментальних кривих виконувався по Гауссово-Лоренцових піках з корегуванням фону по Ширлі (рис. 3.4 (а-г)). При моделюванні, було використано одну моду для опису вуглецевих ($\text{C}=\text{C}$) та аліфатичних ($\text{C}-\text{C}$) зв'язків, через близькість значень їх енергій зв'язку. [68]

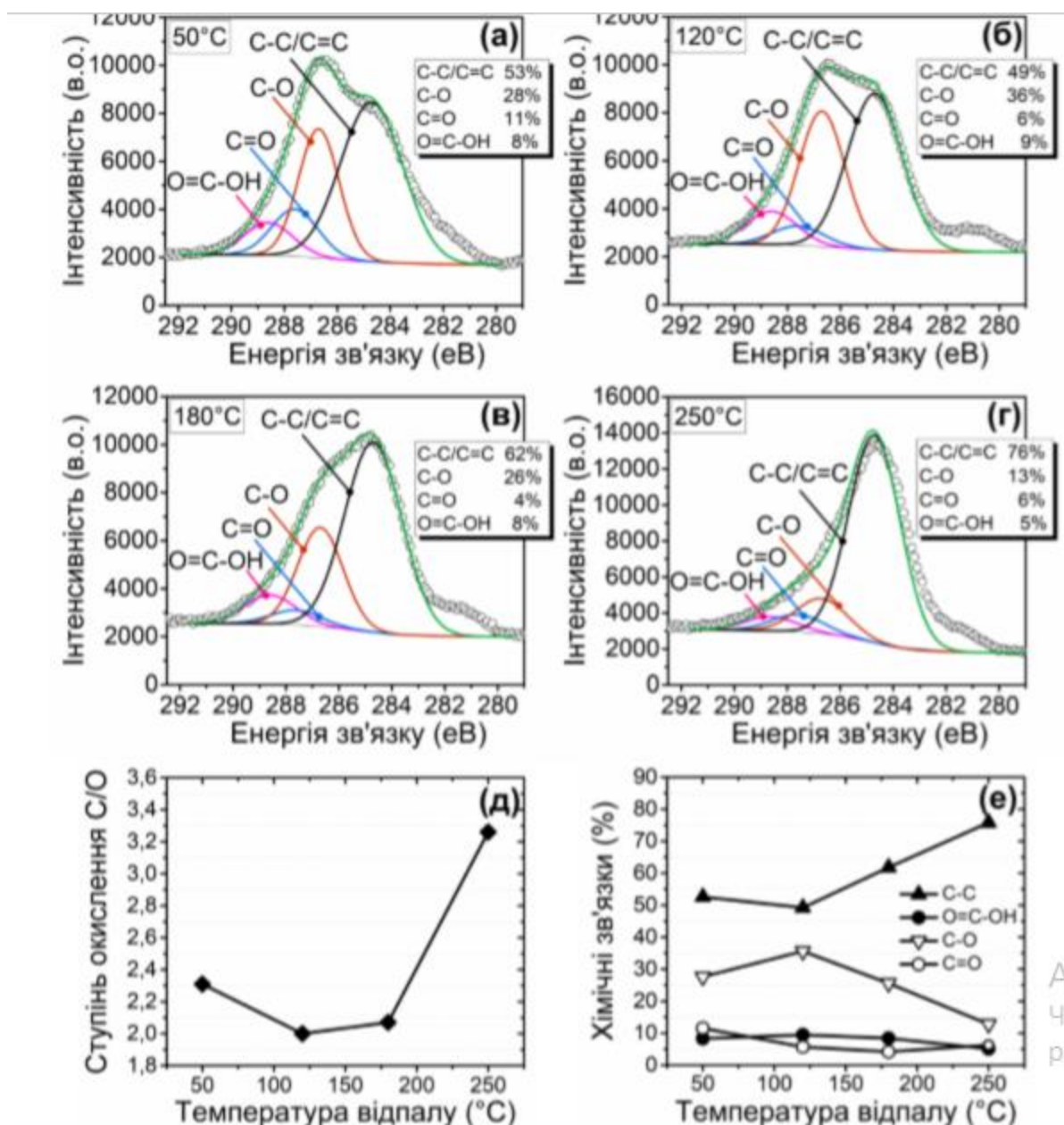


Рис. 3.4 - Спектри РФС основного рівня C 1s плівок ВОГ на нікелі(50, 120, 180 та 250 °C (а-г)). Відношення площ піків основних рівнів C 1s/O 1s (д) та процентні частки хімічних зв'язків в залежності від температури відпалу (е).

Ступінь окислення (співвідношення концентрації вуглецю до кисню) було отримано зі співвідношення площ піків C1s та O1s. Отримані для температур відпалу 50, 120, 180 та 250 °C співвідношення C/O, дорівнюють відповідно: 2,31, 2,00, 2,07 та 3,26 (рис. 3.4 (д)).

Таким чином, у діапазоні температур від 50 до 180 °C десорбція атомів кисню з поверхні плівки слабка. Можливо, десорбція молекул води в

атмосферних умовах, відбувається одночасно з захопленням атомів кисню з повітря, обірваними вуглецевими зв'язками. В процесі термічного відновлення, при температурах до 180 °С, має місце трансформація карбонільних зв'язків ($C=O$, 287,6 еВ) у $C-O$ зв'язки (286,7 еВ), в той час як концентрація карбоксильних зв'язків ($O-C=O$, 289,0 еВ) майже не змінюється (рис. 4.5 (е)). У роботі [69] було показано, що карбонільні зв'язки, зазвичай формуються на границях флейків ОГ. Подальше підвищення температури відпалу, призводить до збільшення концентрації не окисленого вуглецю, і при температурі 250 °С, його процентна доля сягає значення 76% від загального вмісту вуглецю ($C/O=3,26$) у ВОГ. Після відпалу при температурі 250 °С, залишаються невеликі концентрації карбоксильних, карбонільних та $C-O$ зв'язків. [70]

3.4 Вольт-амперні характеристики

Під час дослідів, вимірювались вольт-амперні характеристики (ВАХ) досліджуваних зразків. Лінійність ВАХ свідчить про те, що сформовані електричні контакти є омичними (рис. 3.5).

Опір зразка №2 (PLA: $P=0.7 \text{ Вт/см}^2$; 150⁰С ; 15 с) знизився на 7 порядків на 7 порядків величини порівняно з контрольним зразком. Тенденція до зниження опору зразків є характерною також при термічному відпалі, однак зразки після плазмової обробки з нагрівом, мають нижчий опір ніж зразки відпалені при аналогічній температурі.

Порівняємо зразки №1, №2, №4 (плазмова обробка) зі зразком №5(термічний відпал. Зразки №4 (PLA: $P=0.5 \text{ Вт/см}^2$; 100⁰С ; 15 с) та №5(термічний відпал) маю подібні результати, але режими обробки у них різні

та час обробки також. По вимірах зразків №2 (PLA: $P=0.7 \text{ Вт/см}^2$; 150°C ; 15 с) та №5 (200°C ; 15 хв) можна побачити, що сила струму для зразка №2 більша, ніж у №5 на 1 порядок.

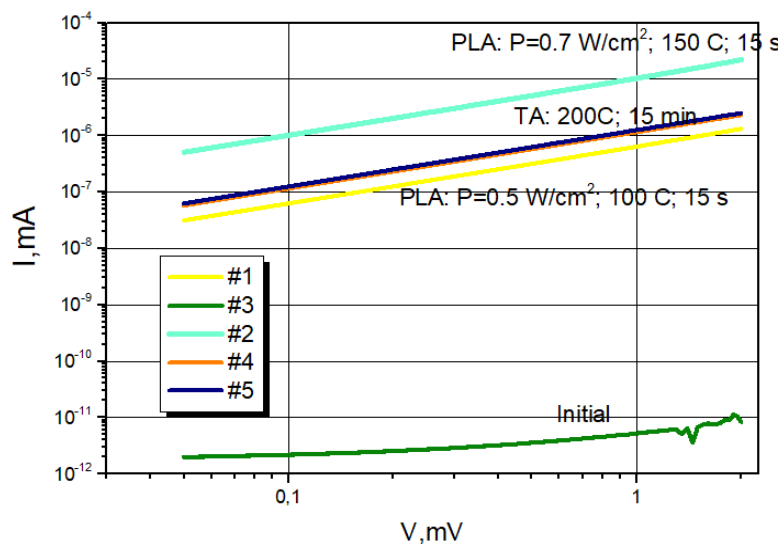


Рисунок 3.5 - ВАХ п'яти зразків відпалювались при температура 100°C , 150°C , 200°C та контрольного зразку (таб.3.2.)

Для зразків №1 (відпалений в атмосфері 250°C) та №2(відпалений в атмосфері 350°C) ВАХ вимірювалась при різних температурах від $100\text{--}300 \text{ K}$.

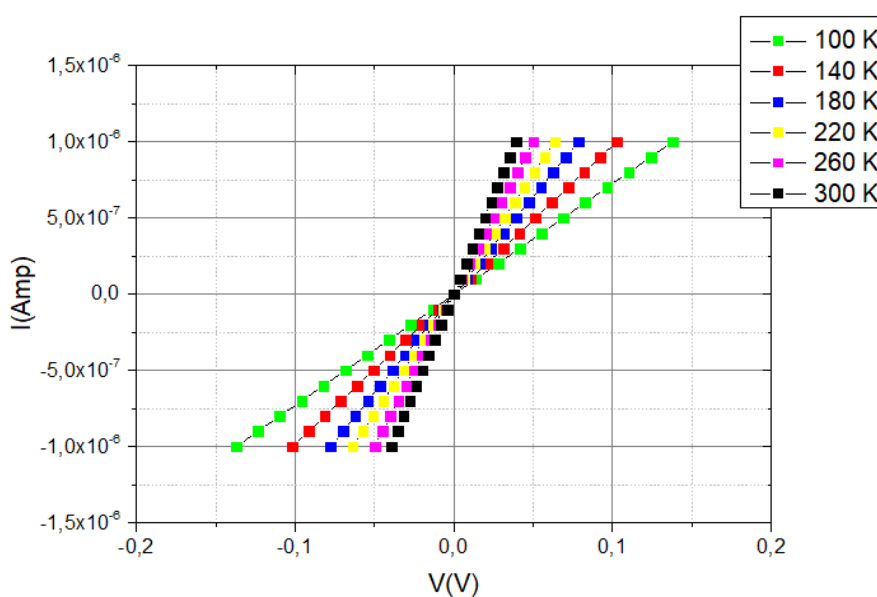


Рисунок 3.6 - ВАХ зразка відпаленого в атмосфері до 350°C .

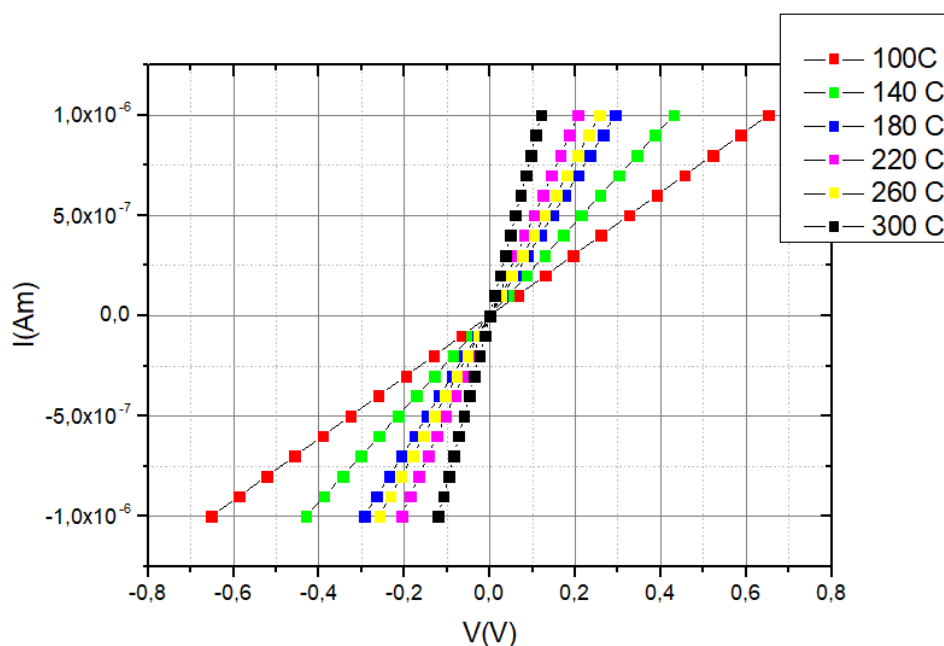


Рисунок 3.7 - ВАХ зразка відпаленого в атмосфері до 250 °C.

Вольт-амперні характеристики є лінійними. З ростом температури відпалу опір плівок знижується.

3.5 Залежність провідності від температури

Оксид графену чутливий до зовнішньої атмосфери і різних газів. За допомогою термічного відпалу опір плівок понижується з 10^{13} кОм до 10^6 кОм, за рахунок того, що зменшується кількість кисневмісних зв'язки.

Розглянемо рис. 3.8. та порівняємо, який режим обробки зразків є найкращим та яка провідність у цих зразках. Можемо побачити, що з збільшенням температури, провідність збільшується. Для зразків 250 °C відпалених при кімнатній атмосфері та 250 °C відпалений у вакуумі, вища провідність спостерігаються у зразка, що був відпалений у вакуумі, бо на нього не впливають зовнішні фактори.

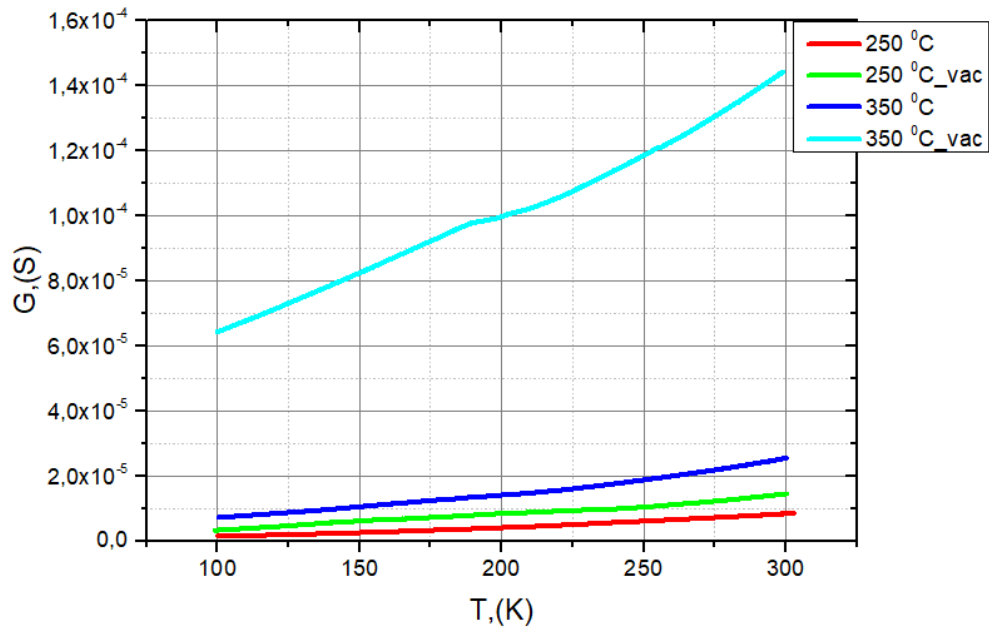


Рисунок 3.8 - Залежність провідності від температури для №1-4 зразків.

Провідність у зразка, який відпалений при температурі 350⁰C у вакуумі є найвищою від $6,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,45 \cdot 10^{-4}$, а 350⁰C при кімнатній атмосфері становить від $0,98 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$. Таким чином вакуумний відпал є більш ефективний для встановлення оксиду графену ніж відпал в атмосфері повітря.

На рис. 3.9. побудовані два графіка для зразків, що були оброблені в плазмі 5 і 10 сек з додатнім підігрівом. Можна зробити висновок, що у зразка №5 (плазмовий відпал у вакуумі 5 сек) провідність є найвищою серед досліджуваних зразків, тобто зростання часу плазмової обробки призводить до деградації матеріалу. Якщо ми порівняємо термічний і плазмовий відпали, то побачимо, що термічні відпали проводились за більшої температури і більшого часу (15 хвилин для термічного відпалу і 5 сек для плазмової обробки). В той же час результат плазмової обробки значно сильніший ніж термічної - провідність зразків після плазмової обробки є на порядок вищою (див. табл. 3.4).

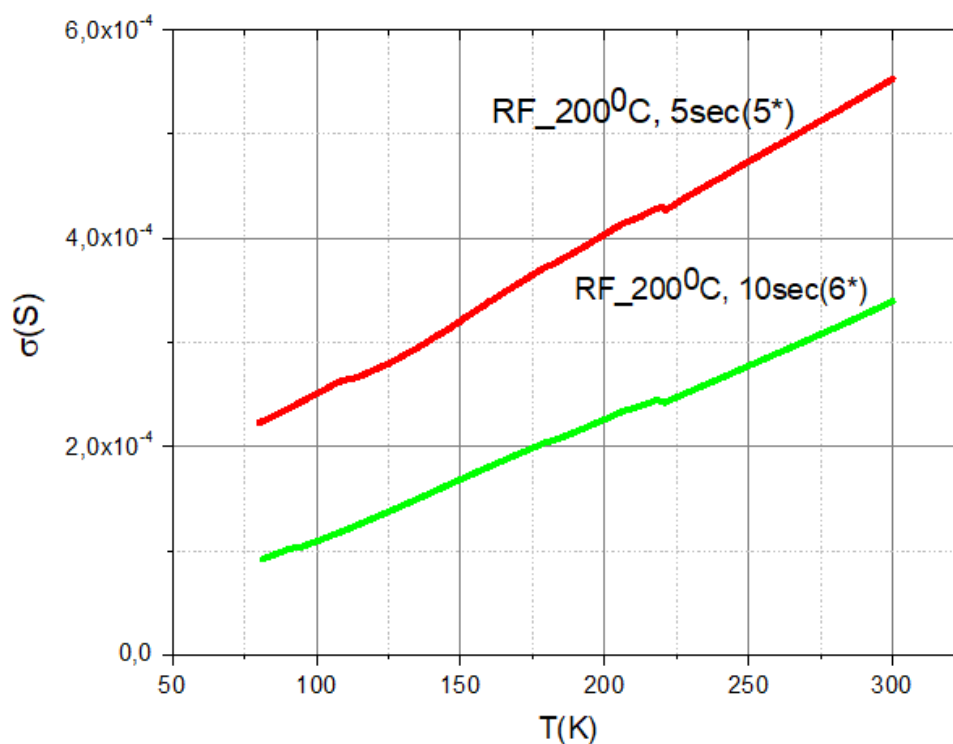


Рисунок 3.9 - Залежність провідності від температури для №5 та №6 зразків.

Таблиця 3.4 - Провідність для зразків №1-6 при температурі 300K

Номер зразка	№1*	№2*	№3*	№4*	№5*	№6*
Провідність	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

3.7 Механізм провідності

Для зразків № 1*-7* (рис.3.11) спостерігається два діапазони провідності. Перший діапазон провідності 100 - 200 K та 200 - 300 K, залежність провідності від температури описується законом Мотта.

В даному випадку вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-\frac{1}{4}}\right],$$

параметр T_0 визначається по формулі

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k g(E_F)}.$$

З графіку залежності провідності від температури, визначається параметр T_0 , що є кутовим коефіцієнтом. Знаючи даний параметр можна визначити такі параметри: довжину стрибка, енергетичний бар'єр, концентрації пасток.

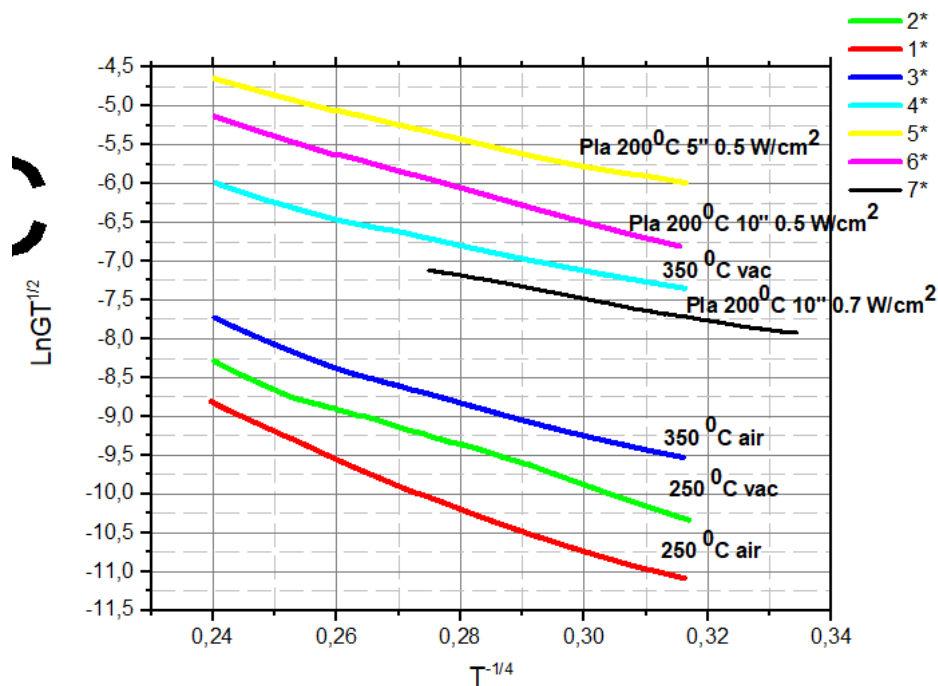


Рисунок 3.11 - Температурна залежність провідності в координатах Мотта.

Середня довжина стрибка по локальних станах поблизу рівня Фермі для заданої температури знаходить:

$$R = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$$

a - радіус локалізації, $a = 10 \text{ \AA}$ для аморфних напівпровідників. Енергетичний бар'єр визначається формулою :

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 g(E_F)},$$

де $g(E_F)$ - густина локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Концентрація пасток визначається з величини:

$$N_t = g(E_F)\Delta E.$$

Дані параметри, характеризують процес стрибкової провідності і представлені в табл.3.6.

Таблиця 3.6 - Параметри стрибкової провідності

Номер зразка	$g(E_F), \text{eV}^{-1} * \text{см}^{-1}$		$R, \text{нм}$		$\Delta E, \text{eV}$		$N_t, \text{см}^{-3}$	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1*	-	$1.14*10^{20}$	-	370	-	0,041	-	$46,74*10^{17}$
2*	$8.69*10^{20}$	$1.5*10^{20}$	244	345	0.019	0.039	$165*10^{17}$	$58.5*10^{17}$
3*	$3.39*10^{20}$	$1.02*10^{20}$	329	373	0.020	0.045	$67.8*10^{17}$	$50*10^{17}$
4*	$2.91*10^{21}$	$1.02*10^{20}$	192	246	0.012	0.028	$350*10^{17}$	$28.6*10^{17}$
5*	$1.58*10^{21}$	$8.8*10^{20}$	205	218	0.018	0.026	$284*10^{17}$	$229*10^{17}$
6*	$8.22*10^{20}$	$4.32*10^{20}$	247	260	0.019	0.031	$156*10^{17}$	$134*10^{17}$
7*	$3.69*10^{21}$	-	178	-	0.012	-	$443*10^{17}$	-

Із табл.3.6. видно, що зразки, які мають більшу провідність (№5*), мають також високе значення концентрації пасток заряду, малу довжину стрибка і середнє (серед розрахованих) значення потенціального бар'єру. Це може свідчити про більшу кількість локальних графітових місць в сітці оксиду графену після проведених відпалів. Зразок №7* - сильно деградований і має максимальну концентрацію дефектів.

Плазмова обробка забезпечує кращий ступінь відновлення (нижчий опір) через ряд нетермічних факторів, які мають місце в ВЧ плазмовому розряді. До них можна віднести [71]:

- іонізуюче рентгенівське або УФ-випромінювання;
- змінне електричне поле
- термічне нагрівання і водень, як активний газ, що міститься в плазмовому розряді.
- Іонне та електронне низьке енергетичне бомбардування.

3.6 Залежність провідності від частоти.

Частотні залежності електричної провідності досліджувались для зразків №1, №2, №4, №5 у частотному діапазоні 10^2 Гц ÷ 10^6 Гц при кімнатній температурі (рис.3.10). Зі збільшенням частоти прикладеного сигналу провідність зразків зростає. Таку залежність можна пояснити в рамках стрибкового механізму провідності, коли змінна провідність пов'язана з частотою наступним чином: $G=G_0 + A\omega^s$, де G_0 – провідність постійного струму. Отримані залежності характеризуються двома ділянками, в діапазонах частот $10^2 \div 10^4$ Гц та $10^5 \div 10^6$ Гц, з різними значеннями параметра s . Можна припустити, що в зразках оксиду графена спостерігається два типи стрибкової провідності, або стрибкова провідність з різними параметрами стрибка.

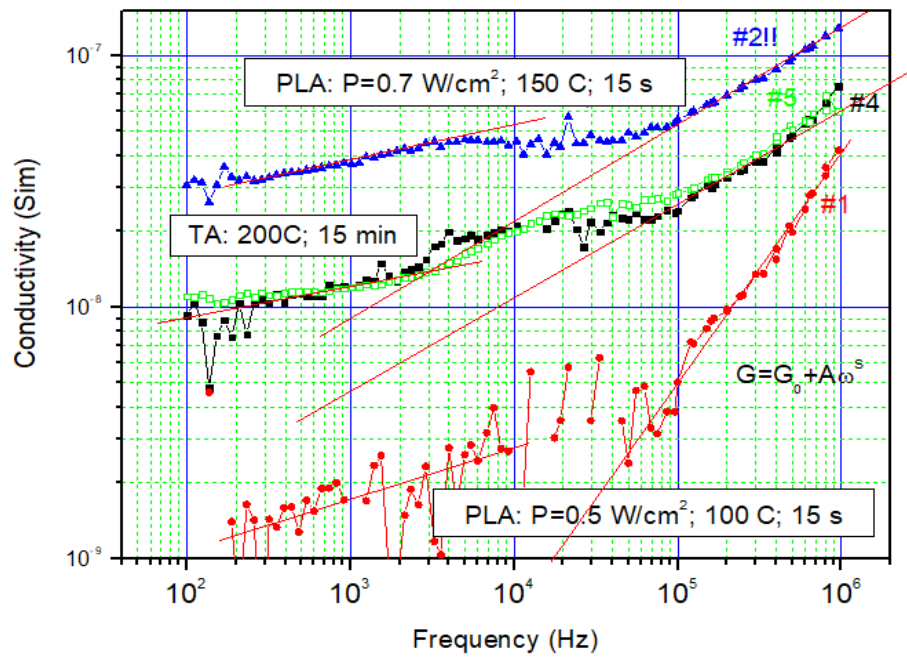


Рисунок 3.10 -Залежність провідності від частоти в діапазоні $10^2 \div 10^6$ Гц.

Результати розрахунку параметра s представлені в табл.3.5. З отриманих результатів на першому діапазоні параметр стрибка у 2, 4 та 5 зразках близькі, а на першому – більше. В другому діапазоні найбільший параметр стрибка спостерігається у зразка 1, а в 5 и 4 однакові, тому і спостерігається два типи провідності з різними параметрами стрибка.

Таблиця 3.5 – Параметр s для плівок оксиду графену

№ зразка Частотний діапазон	1	2	4	5
$10^2 \div 10^4$ Гц	0,76	0,7	0,65	0,63
$10^5 \div 10^6$ Гц	1,14	0,9	0,9	0,9

У даних зразках спостерігається два типи провідності з різними параметрами стрибка. На це вказують також залежності провідності від температури. Зі збільшенням провідності параметр стрибка зростає.

3.8 Температурний коефіцієнт опору

Для визначення температурного коефіцієнту опору використовують співвідношення:

$$TCR = \frac{R - R_0}{R_0 \Delta T}$$

Результати розрахунків представлений в табл.3.7.

Таблиця 3.7. Температурний коефіцієнт опору для зразків №1*-6*

№ зразка	1*	2*	3*	4*	5*	6*
$TCR(\% C^{-1})$	0,58	0,6	0,6	0,61	0,43	0,54

Порівнюючи отримані значення чутливості (табл. 3.7) з контрольними значеннями (табл. 3.8) було знайдено, що вони дуже близьки і значно більші, ніж у золота, срібла та вуглецевих нанотрубок. Також треба відзначити, що зразки, які показали найбільшу провідність (після плазмової обробки) мали менший коефіцієнт термічного опору (ТКО), ніж термічно відпалені, як у вакуумі, так і на повітрі. ТКО визначає чутливість електричного опору матеріалу до температури і є важливим параметром у сенсорах температури. Представлені результати свідчать, що відновлений за низьких температур

оксид графену є дуже перспективним матеріалом для створення сенсорів температури на гнучких підкладках.

Таблиця 3.8-деякі види гнучких температурних датчиків і їх характеристики [72]

Sensitive Material	Range of Measurement ($^{\circ}\text{C}$)	Linearity	Sensitivity	Response Time
reduced graphene oxide (r-GO)	30–100	Yes	$0.6345\% \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	1.2 s
r-GO filled cellulose films	25–80	Yes	/	/
Carbon nanotube	21–80	Yes	$0.25\% \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	1~2 s
single-walled carbon nanotubes (SWCNT)	0–80	Yes	/	/
Ag	20–60	Yes	$0.223\% \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	<80 ms
Ni fibers	0–100	Yes	$0.48\% \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	/
Au	30–80	Yes	$0.15 \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	1.7–2.3 s

ВИСНОВОК ДО III-го РОЗДІЛУ

1. Дослідження хімічних зв'язків у плівках оксиду графену методом ІЧ спектроскопії показують ефективне введення водневих і азотних зв'язків в графенову структуру під час обробки ВЧ плазмовим розрядом у формінг газі. Збільшення температури обробки до 200°C значно зменшує концентрацію кисневих і азотних зв'язків і збільшує концентрацію вуглецевих зв'язків $C=C$, тобто поверхня графену очищується, що повинно призводити до збільшення електричної провідності матеріалу.

2. Опір зразка №2 знизився на 7 порядків величини порівняно з контрольним зразком. Тенденція до зниження опору зразків є характерною також при термічному відпалі, однак зразки після плазмової обробки з нагрівом, мають нижчий опір ніж зразки відпалені при аналогічній температурі.

3. Відпал при плазмовій обробці проводився при нижчих значеннях температури і тривалості, ніж термічний відпал однак провідність зразків після плазмової обробки є вищою на порядок, що свідчить про вплив нетермічних факторів під час обробці в плазмі.

4. Температурна і частотна залежності провідності у низько температурно-відновленому і плазмово-відновленому оксиді графену свідчить про те, що механізм провідності носіїв заряду по плівці визначається стрибковою провідністю через пастки, енергетично локалізовані поблизу рівня Фермі (механізм Мотта).

5. Збільшення провідності плівок пов'язано із збільшенням концентрації пасток заряду і зменшенням довжини стрибка, що можливо визначається збільшенням кількості графітових локальних областей після відпалів.

6. Плазмова обробка забезпечує кращий ступінь відновлення (нижчий опір) , при нижчих температурах та набагато коротших тривалостях відпалу, ніж термічний відпал, через ряд таких факторів:

- іонізуюче рентгенівське або УФ-випромінювання;
- змінне електричне поле
- термічне нагрівання і водень, як активний газ, що міститься в плазмовому розряді.
- Іонне та електронне низьке енергетичне бомбардування.

ВИСНОВКИ

1. Оксид графена є електрично непровідним матеріалом через наявність великої кількості зв'язаного кисню з вуглецем графенової площини. Видалення кисневих функціональних груп з поверхні оксиду графену приводить до відновлення провідної π -системи і збільшення провідності матеріалу.

2. Дослідження хімічних зв'язків у плівках оксиду графену методом ІЧ спектроскопії показують ефективне введення водневих і азотних зв'язків в графенову структуру під час обробки ВЧ плазмовим розрядом у формінг газі.

3. Тенденція до зниження опору зразків є характерною також при термічному відпалі, однак зразки після плазмової обробки з нагрівом, мають нижчий опір, ніж зразки відпалені при аналогічній температурі.

4. Відпал при плазмовій обробці проводився при нижчих значеннях температури і тривалості, ніж термічний відпал, однак провідність зразків після плазмової обробки є вищою на порядок, що свідчить про вплив нетермічних факторів під час обробці в плазмі.

4. Температурна і частотна залежності провідності у низько температурно-відновленому і плазмово-відновленому оксиді графену свідчить про те, що механізм провідності носіїв заряду по плівці визначається стрибковою провідністю через пастки, енергетично локалізовані поблизу рівня Фермі (механізм Мотта).

5. У зразках спостерігається два типи провідності з різними параметрами стрибка. Із збільшення провідності параметр стрибка зростає.

6. Збільшення провідності плівок пов'язано із збільшенням концентрації пасток заряду і зменшенням довжини стрибка, що можливо визначається збільшенням кількості графітових локальних областей після відпалів.

8. У плазмової обробки не спостерігається послідовність, а є оптимальний режим обробки, коли обробка дає найкращий результат. Зразок №5*(RF_200°C, 5сек, 0.5 Вт/см²) має найвище провідність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306(5696):666–9.
2. Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun* 2008;146(9–10):351–5.
3. Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL, Zeitler U, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science* 2007;315(5817):1379.
4. Lee CG, Wei XD, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321(5887):385–8.
5. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008;8(3):902–7.
6. Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, Neugebauer P, Martinez G, Maude DK, et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. *Phys Rev Lett* 2008;101(26):267601.
7. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):228–40.
8. Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* 2006;312(5777):1191–6.
9. Wintterlin J, Bocquet ML. Graphene on metal surface. *Surf Sci* 2009;603(10–12):1841–52.
10. Eizenberg M, Blakely JM. Carbon monolayer phase condensation on Ni(1 1 1). *Surf Sci* 1979;82(1):228–36.

11. Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009;457(7230):706–10.
12. Kolbasov G.Ya., Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetsky I.A. Sintez vosstanovlennogo oksida grafena iz mnogoslonykh uglerodnykh nanotrubok i yego yelektrokataliticheskiye svoystva. *Ukr. Chem. Zhurn.* 2014. 80(7): 3. [in Russian].
13. He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. A new structural model for graphite oxide (англ.) // *Chemical Physics Letters*. — 1988. — Vol. 287, no. 1—2. — P. 53—56.
14. Szabo T, Berkesi O, Forgo P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem Mater* 2006;18(11):2740–9.
15. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B* 1998;102(23):4477–82.
16. He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chem Phys Lett* 1998;287(1–2):53–6.
17. Cai W, Piner RD, Stadermann FJ, Park S, Shaibat MA, Ishii Y, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 2008;321(5897):1815–7.
18. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 2009;1(5):403–8.
19. Lui CH, Liu L, Mak KF, Flynn GW, Heinz TF. Ultraflat graphene. *Nature* 2009;462(7271):339–41.
20. Stolyarova E, Rim KT, Ryu S, Maultzsch J, Kim P, Brus LE, et al. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proc Natl Acad Sci USA* 2007;104(22): 9209–12.

21. Paredes JI, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, Martínez-Alonso A, Tascoñ JMD. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 2009;25(10):5957–68.
22. Mkhoyan KA, Contryman AW, Silcox J, Stewart DA, Eda G, Mattevi C, et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Lett* 2009;9(3):1058–63.
23. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett* 2007;8(1):36–41.
24. Pandey D, Reifengerger R, Piner R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surf Sci* 2008;602(9):1607–13.
25. McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007;19(18):4396–404.
26. Schniepp HC, Li J-L, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 2006;110(17):8535–9.
27. Zhao J, Pei S, Ren W, Gao L, Cheng H-M. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* 2010;4(9):5245–52.
28. Li X, Wang H, Robinson JT, Sanchez H, Diankov G, Dai H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *J Am Chem Soc* 2009;131(43):15939–44.
29. O. M. Slobodian, “Reduced graphene oxide obtained using the spray pyrolysis technique for gas sensing,” *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 22, no. 1, pp. 98–103, Mar. 2019.
30. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45(7):1558–65.

31. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006;442(7100):282–6.
32. Fernandez-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, Martinez-Alonso A, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 2010;114(14):6426–32.
33. Shin H-J, Kim KK, Benayad A, Yoon S-M, Park HK, Jung I-S, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 2009;19(12):1987–92.
34. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 2009;1(5):403–8.
35. Lui CH, Liu L, Mak KF, Flynn GW, Heinz TF. Ultraflat graphene. *Nature* 2009;462(7271):339–41.
36. Pei S, Zhao J, Du J, Ren W, Cheng H-M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* 2010;48(15):4466–74.
37. Williams G, Seger B, Kamat PV. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* 2008;2(7):1487–91.
38. Kamat PV. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem Rev* 1993;93(1):267–300.
39. Zhou M, Wang Y, Zhai Y, Zhai J, Ren W, Wang F, et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chem Euro J* 2009;15(25):6116–20.
40. Ramesha GK, Sampath S. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study. *J Phys Chem C* 2009;113(19):7985–9.
41. Zhao H, Fan S, Chen Y, Feng Z, Zhang H, Pang W, Zhang D, Zhang M. Graphene oxide surface functionalization for sensitivity enhancement of thin-

- film piezoelectric acoustic gas sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(46):40774-40781.
42. Yu Y, Kang BH, Lee YD, Lee SB, Ju BK. Effect of fluorine plasma treatment with chemically reduced graphene oxide thin films as hole transport layer in organic solar cells. *Applied Surface Science*. 2013;287:91-96.
 43. Ke Z, Ma Y, Zhu Z, Zhao H, Wang Q, Huang Q. Non-thermal hydrogen plasma processing effectively increases the antibacterial activity of graphene oxide. *Applied Physics Letters*. 2018;112(1):013701.
 44. Lee SW, Mattevi C, Chhowalla M, Sankaran RM. Plasma-assisted reduction of graphene oxide at low temperature and atmospheric pressure for flexible conductor applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012;3(6):772-777.
 45. Dey A, Chroneos A, Braithwaite NSJ, Gandhiraman RP, Krishnamurthy S. Plasma engineering of graphene. *Applied Physics Reviews*. 2016;3:021301.
 46. Cheng HE, Wang YY, Wu PC, Huang CH. Preparation of large-area graphene oxide sheets with a high density of carboxyl groups using O₂/H₂ low-damage plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2016;303:170-175.
 47. Felten A, Eckmann A, Pireaux JJ, Krupke R, Casiraghi C. Controlled modification of mono- and bilayer graphene in O₂, H₂ and CF₄ plasmas. *Nanotechnology*. 2013;24:355705.
 48. Huang CH, Su CY, Lai CS, Li YC, Samukawa S. Ultra-low-damage radical treatment for the highly controllable oxidation of large-scale graphene sheets. *Carbon*. 2014;73:244-251.
 49. Lee SY, Kim C, Kim HT. Difference in chemical reactions in bulk plasma and sheath regions during surface modification of graphene oxide film using capacitively coupled NH₃ plasma. *Journal of Applied Physics*. 2015;118:103303.
 50. Kumar NK, Nolan H, McEvoy N, Rezvani E, Doyle RL, Lyons MEG, Duesberg GS. Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of

- graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1:4431-4435.
51. Shao Y, Zhang S, Engelhard MH, Li G, Shao G, Wang Y, Liu J, Aksay IA, Lin Y. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20:7491-7496.
 52. Kim HT, Kim C, Park C. Reduction and nitridation of graphene oxide (GO) films at room temperature using inductively coupled NH₃ plasma. *Vacuum*. 2014;108:35-38.
 53. Kim MJ, Jeong Y, Sohn SH, Lee SY, Kim YJ, Lee K, Kahng YH, Jang JH. Fast and low-temperature reduction of graphene oxide films using ammonia plasma. *AIP Advances*. 2013;3:012117.
 54. Mohai M, Bertóti I. Modification of graphene-oxide surface in nitrogen and argon glow discharge plasma. *Surface and Interface Analysis*. 2016;48(7):461-464.
 55. Neustroev EP, Prokopiev AR, Soloviev BD, Burtseva EK, Popov VI, Timofeev VB. Modification of graphene oxide films by radiofrequency N₂ plasma. *Nanotechnology, Focus on Electronics, Photonics and Renewable Energy*. 2018;29(14):144002.
 56. Qin S, Xu Q. Room temperature ferromagnetism in N₂ plasma treated graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;692:332-338.
 57. Wang Y, Yu F, Zhu M, Ma C, Zhao D, Wang C, Zhou A, Dai B, Ji J, Guo X. N-doping of plasma exfoliated graphene oxide via dielectric barrier discharge plasma treatment for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6:2011-2017.
 58. P. Kumar et al., "Graphene: Synthesis, Properties and Application in Transparent Electronic Devices," *Rev. Adv. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 238–258, Dec. 2013.
 59. A. M. Dimiev and S. Eigler, Eds., *Graphene Oxide*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.

60. A. M. Dimiev, L. B. Alemany, and J. M. Tour, "Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 576–588, Jan. 2013.
61. S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, and A. Hirsch, "Sulfur Species in Graphene Oxide," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 29, pp. 9490–9496, Jul. 2013.
62. T. Szabó et al., "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, 2006.
63. M. Seredych, A. V. Tamashausky, and T. J. Bandosz, "Graphite Oxides Obtained from Porous Graphite: The Role of Surface Chemistry and Texture in Ammonia Retention at Ambient Conditions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 1670–1679, May 2010.
64. С. Г. Степаньян, А. Ю. Иванов, Л. Адамович, В. А. Карачевцев : Влияние кислородсодержащих групп на колебательные спектры оксида графена / // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології : зб. наук. пр. - 2016. - 14, вип. 4. - С. 513-526.
65. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. — 288 с. — ISBN 978-5-9221-1487-5.
66. Goki Eda, Cecilia Mattevi, Hisato Yamaguchi, HoKwon Kim and Manish Chhowalla: Insulator to semi-metal transition in graphene oxide.- *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 35, 15768-15771.
67. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. — М.: Мир., 1962. — 419 с.
68. L. A. Langley, D. E. Villanueva, and D. H. Fairbrother, "Quantification of Surface Oxides on Carbonaceous Materials," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 169–178, Jan. 2006.
69. H. Wang and Y. H. Hu, "Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 10, pp. 6132–6137, May 2011.

70. O. M. Slobodian, "Reduced graphene oxide obtained using the spray pyrolysis technique for gas sensing," *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 22, no. 1, pp. 98–103, Mar. 2019.
71. A. N. Nazarov, V. S. Lysenko, T. M. Nazarova, Hydrogen plasma treatment of silicon thin-film structures and nanostructured layers, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, V. 11, N 2. pp. 101-123 (2008)
72. В.Т. Аванесян, С.А. Потачев, Е.П. Баранова, «Прыжковая проводимость в поликристаллических фотопроводящих слоях Pb_3O_4 » -Москва: Физика и техника полупроводников, 2009, том 43, вып. 11.